Untersuchung der Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion und des KIRKENDALL-Effektes im System Blei-Thallium

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Kurt Roy
aus Berlin

Göttingen 1965

Untersuchung der Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion und des KIRKENDALL-Effektes im System Blei-Thallium

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Kurt Roy
aus Berlin

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Professor Dr. W. J o s t

Korreferent: Professor Dr. P. H a a s e n

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 5. 1965

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. W. J o s t,
danke ich herzlich für
seine Anregungen und
sein förderndes Interesse
an dieser Arbeit.

Herrn Professor Dr. K. H a u f f e
und Herrn Dr. J. N ö l t i n g
bin ich für viele Ratschläge
und anregende Diskussionen
zu Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0046

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Zusammenfassung 1

II. Einleitung und Problemstellung 3

III. Diffusion in binären Metallsystemen und ihre Druckabhängigkeit

A. Diffusion in binären Legierungen und KIRKENDALL-Effekt 4

B. Druckabhängigkeit der Diffusion und des KIRKENDALL-Effektes 9

IV. Messung der Selbstdiffusion und des KIRKENDALL-Effektes und Bestimmung ihrer Druckabhängigkeit im System Blei-Thallium

A. Wahl des Diffusionssystems 16

B. Hochdruckapparatur 17

C. Herstellung der Proben und Kontrolle ihrer Zusammensetzung 20

1. Zusammenschmelzen der Legierungen, mechanische Behandlung der Proben und Untersuchung ihrer chemischen Zusammensetzung 20

2. Fertigstellung der Proben zur Untersuchung des KIRKENDALL-Effektes 21

3. Aufbringen der radioaktiven Schicht auf die zur Messung der Selbstdiffusion verwendeten Proben .. 21

D. Meßverfahren

1. Messung des KIRKENDALL-Effektes 23

2. Bestimmung der Aktivität der Proben . 23

E. Ausführung der Diffusionsversuche 25

F. Temperatur- und Zeitmessung 26

Seite

G. Auswertung der Messungen
1. Diffusionsmessungen 28
2. Messung des KIRKENDALL-Effektes 32

V. Meßergebnisse und ihre Deutung
A. Selbstdiffusion 34
B. KIRKENDALL-Effekt 44
C. Vergleich der Messungen der Selbstdiffusion und des KIRKENDALL-Effektes . 51

VI. Anhang
A. Diskussion der Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes, die sich aus den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten ergeben würde 59
B. Druckabhängigkeit des thermodynamischen Faktors 64
C. Abschätzung des Einflusses der endlichen Schichtdicke auf die Diffusionsmessungen 66
D. Abschätzung der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen ^{210}Pb und ^{210}Bi 69

VII. Literaturverzeichnis 72

I. Zusammenfassung

Im Anschluß an die Untersuchungen von D. HEITKAMP und K. WAGNER[38]-[42] im System Indium-Thallium wurde in dieser Arbeit zur Klärung des Mechanismus des KIRKENDALL-Effektes die Druckabhängigkeit der Schweißebenenwanderung und der Selbstdiffusion im System Blei-Thallium gemessen.
Die Selbstdiffusion wurde mit der Methode der radioaktiven Oberfläche bestimmt, da sie sich gut für die Messung des Druckeffektes an einer einzelnen Probe eignet. Bei 330°C ergibt sich in den Legierungen 20 Thallium-80 Blei und 40 Thallium-60 Blei für die Diffusion von ^{210}Pb und ^{204}Tl ein Aktivierungsvolumen von $12,0 \pm 1,0$ cm^3/Mol. Es ist für beide Komponenten innerhalb der Fehlergrenzen gleich und konzentrationsunabhängig.
Der Einfluß des Druckes auf die Wanderung der Schweißnaht wurde ebenfalls an jeder einzelnen Probe geprüft. Die Verschiebung der Schweißebene konnte durch Einlegen dünner Kupferdrähte in die ursprüngliche Grenzfläche zweier Proben verschiedener Zusammensetzung gut verfolgt werden. Die Streuung der Meßwerte ist gegenüber anderen Systemen gering. Für die Druckabhängigkeit beträgt das "Aktivierungsvolumen" bei 330°C $15,3 \pm 1,7$ cm^3/Mol.

Die Unterschiede der beiden Aktivierungsvolumina liegen außerhalb der Fehlergrenzen. Die Einwirkung des Druckes auf die Verschiebung der Schweißnaht kann demnach nicht allein durch Diffusion erklärt werden.
Bei 500 atm wurde geprüft, ob das Ausfallen der Lochbildung auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente einen Einfluß auf die KIRKENDALL-Verschiebung hat. Für die Probenverlängerung kann das verneint werden.

Durch Vergleich der in dieser Arbeit gefundenen Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes mit Untersuchungen des Kriechens in Blei läßt sich die Vermutung aussprechen, daß der über die Diffusion hinausgehende Einfluß des Druckes auf die Wanderung der Schweißnaht vom Einwirken des Druckes auf das Klettern von Versetzungen herkommen kann.

II. Einleitung und Problemstellung

Beim Ineinanderdiffundieren zweier Metalle beobachtet man, daß die ursprüngliche Trennfläche der beiden Metalle wandert (KIRKENDALL-Effekt im engeren Sinne). Weitere Folgeerscheinungen sind die Ausbildung von Löchern in der Probe und von Einschnürungen und Wülsten an ihrer Oberfläche. Da nach den vorliegenden Experimenten auch diese Effekte eine direkte Folge der Diffusion sind, muß man sie bei der Untersuchung des Wanderungsmechanismus berücksichtigen. Trotz der vielen Untersuchungen der Verschiebung der ursprünglichen Trennfläche und der anderen Folgeerscheinungen der Diffusion im Konzentrationsgefälle ist der Mechanismus des KIRKENDALL-Effektes heute noch ungeklärt. Eine formale Beschreibung mit den FICKschen Gesetzen ist zweifelhaft, weil die Ausscheidungsvorgänge nicht berücksichtigt werden.

Zur Klärung des Mechanismus muß man Parameter in die experimentellen Untersuchungen einbeziehen, die vor allem die Nebeneffekte erfassen. Ein geeigneter Parameter ist der Druck (der zum Beispiel auf die Lochbildung einen großen Einfluß hat). Man muß also erwarten, daß der Einfluß des Druckes auf die Selbstdiffusion und auf die Wanderung der Schweißnaht, die u. a. von der Lochbildung beeinflußt wird, verschieden ist. In der vorliegenden Arbeit wird darum die Druckabhängigkeit der Schweißebenenwanderung und der Selbstdiffusion im System Blei-Thallium untersucht. Es soll geprüft werden, ob und in welchem Maße sich neben der Diffusion auch andere Vorgänge (Lochbildung, plastisches Fließen) durch ihre Druckabhängigkeit bemerkbar machen. Daraus sollen Hinweise auf den Mechanismus des KIRKENDALL-Effektes entnommen werden.

Ferner lassen sich aus der Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion die bisherigen Vorstellungen über die Einwirkung des Druckes auf die Diffusion prüfen.

III. Diffusion in binären Metallsystemen und ihre Druckabhängigkeit

A. Diffusion in binären Legierungen und KIRKENDALL-Effekt

Man kann in Metallen und Metallegierungen zwei verschiedene Diffusionsexperimente ausführen:

1. Man bringt auf die Oberfläche eines homogenen Kristalls eine dünne Schicht radioaktiver Atome des gleichen Materials und verfolgt die Diffusion der indizierten Atome im Kristall.
2. Man verschweißt zwei Kristalle verschiedener Zusammensetzung und mißt die Konzentrationsänderungen in beiden Proben.

Im ersten Fall nimmt man an, daß sich während der Diffusion die Zusammensetzung der Probe nicht ändert. Die aus solchen Experimenten erhaltenen Diffusionskoeffizienten nennt man "Selbstdiffusionskoeffizienten". Sie sind aber wegen des Korrelationseffektes nicht identisch mit den Komponentendiffusionskoeffizienten, d. h. mit denen, die man bei Auftreten eines Leerstellengradienten erhält (z. B. aus Leitfähigkeitsmessungen an Ionenkristallen). In der englischen und amerikanischen Literatur unterscheidet man darum zwischen "tracer-diffusion coefficient" und "self-diffusion coefficient". Wenn in dieser Arbeit der Ausdruck Selbstdiffusion verwendet wird, ist immer die Methode 1 zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten gemeint.

Beim zweiten Experiment geht auch die Änderung der Zusammensetzung der Probe in die Diffusion ein. Das führt im allgemeinen zu einer Diffusion mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten. In der Literatur wird dafür auch der Ausdruck "chemische Diffusion" verwendet.

Welcher dieser beiden Versuche einfacher zu deuten ist, hängt davon ab, nach welchem Mechanismus die Diffusion abläuft[1]. Nimmt man an, daß die Diffusion über Leer-

stellen erfolgt, was sich aus Rechnungen von F. SEITZ und H. B. HUNTINGTON[2], [20] für kubisch-flächenzentrierte Metalle schließen läßt, so ist das erste Experiment einfacher zu erklären; denn die Diffusion läßt sich mit einer Beweglichkeit beschreiben[1], [3]. Die experimentellen Untersuchungen der Selbstdiffusion in binären Legierungen zeigen, daß die Beweglichkeit der beiden Komponenten im allgemeinen verschieden und konzentrationsabhängig ist (siehe z. B.[10], [11], [70]).

Beim Ineinanderdiffundieren zweier Metalle (Versuch 2) treten Effekte auf, die ebenfalls den Schluß zulassen, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten verschieden sind:

1. Die ursprüngliche Trennfläche (Schweißnaht) zweier Proben unterschiedlicher Zusammensetzung wandert während der Diffusion. Die Verschiebung gegenüber den Probenenden erfolgt proportional zur Wurzel aus der Diffusionszeit. Diese Wanderung der Schweißnaht läßt sich messen, indem man inerte Markierungen in die ursprüngliche Grenzfläche einbringt. Nach seinem Entdecker nennt man diesen Effekt den KIRKENDALL-Effekt[15].
2. In der Diffusionszone bilden sich Löcher. Sie treten stets auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente auf. Oft rücken sie dicht an die Schweißfläche heran, wo sie dann plötzlich verschwinden. Die Zone maximaler Lochbildung verschiebt sich ebenfalls proportional zur Wurzel aus der Diffusionszeit.
3. Außerdem ändert sich die Form der Diffusionsproben. Auf der Seite der schneller diffundierenden Komponente bilden sich Einschnürungen, auf der anderen Seite Wülste. Die Zone maximaler Wülste und Einschnürungen wandert ebenfalls nach dem $\sqrt{t}$-Gesetz.
4. In der Probe, die sich verlängert, treten Spannungen auf, die zu Zwillings- und Gleitlinienbildung, sowie zu Rekristallisation führen.

Diese Erscheinungen wurden in einem großen Temperatur- und Konzentrationsbereich an vielen Metallsystemen untersucht[16], [23]-[28], [43], [66]. Aus den Messungen läßt sich der Schluß ziehen, daß diese Effekte eine direkte Folge der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten sind. In solchen Systmen kann kein Mechanismus diffusionsbestimmend sein, der durch die Gitterebenen in beiden Richtungen den gleichen Materiefluß verlangt (wie der ZENERsche Austauschmechanismus[4]).

Am einfachsten lassen sich die Effekte erklären, wenn man annimmt, daß die Diffusion nach dem Leerstellenmechanismus abläuft (F. SEITZ[18], [21]). Man wird dann aber zur formalen Beschreibung der Schweißebenenwanderung einen vom Konzentrationsgradienten abhängigen Leerstellenfluß einführen müssen, der die gewünschte Verschiebung der ursprünglichen Trennfläche ergibt. Damit wird eine formale Behandlung des KIRKENDALL-Effektes schwierig, weil man für die Wanderung der Leerstellen eine eigene Diffusionsgleichung aufstellen muß. Da aber für diese "Teilchen" kein Erhaltungssatz gilt, muß man eine Diffusionsgleichung mit räumlich verteilten Quellen und Senken benutzen (W. JOST[37], F. SEITZ[7], [31],[32] und H. FARA und R. W. BALUFFI[6]). Man hat darum bei der einfachsten Behandlung der Diffusionsvorgänge angenommen, daß die Leerstellen lokal im thermischen Gleichgewicht bleiben. Als Quellen und Senken der Leerstellen dienen Versetzungen (J. BARDEEN und C. HERRING[19], [22], F. SEITZ[7], [21]). Aus diesen Modellen erhält man formal die "DARKENschen Gleichungen"[12], wenn man noch zusätzlich annimmt, daß sich die Proben nur in Diffusionsrichtung ausdehnen und zusammenziehen, daß sich die Gitterkonstante nicht ändert und daß die Diffusion der einen Komponente unabhängig vom Konzentrationsgradienten (Gradienten des chemischen Poten-

tials) der anderen Komponente ist.
Die Leerstellen sind aber offenbar nicht im thermischen Gleichgewicht, wie das Auftreten von Löchern in der Diffusionszone zeigt. Das Entstehen von Löchern in der Diffusionszone kann man dadurch erklären, daß sich Leerstellen an Verunreinigungen und anderen Zentren, die im Gitter außer den Versetzungen vorhanden sind, ausscheiden. Rechnungen von F. SEITZ[31], [32], J. BRINKMANN[33], R. W. BALUFFI und Mitarb.[34], [35] zeigen, daß dazu eine zusätzliche Konzentration der Leerstellen von 1 Prozent über dem Gleichgewichtswert erforderlich ist.
Wenn man also alle Effekte, die beim Ineinanderdiffundieren zweier Metalle auftreten können, beschreiben will, muß man die Kinetik der Leerstellenbildung und -vernichtung in die Untersuchungen einbeziehen. Damit ist eine formale Beschreibung der Vorgänge mit einer Diffusionsgleichung unmöglich. O. KRISEMENT[8] versucht die Vorgänge, an denen Ausscheidungen beteiligt sind, dadurch zu lösen, daß er die willkürliche Wanderung der Leerstellen in einem kleinen Volumenelement verfolgt und annimmt, daß sich die Vorgänge periodisch in der ganzen Probe wiederholen. Ein Versuch, den Einfluß des nicht eingestellten Leerstellengleichgewichts auf den KIRKENDALL-Effekt zu beschreiben, wird in der Arbeit von H. FARA und R. W. BALUFFI[6] vorgenommen. Sie gelangen zu dem Ergebnis, daß man die normale parabolische Wanderung erhält, wenn die Lebensdauer der Leerstellen sehr klein ist oder wenn die Diffusion über lange Zeiten erfolgt ($D.t > 10^{-5}$ cm^2). Für diese Grenzfälle gilt allerdings ihre Beschreibung nicht; denn die lokale Leerstellenkonzentration wird dann im wesentlichen durch die Wechselwirkung mit den Quellen und Senken bestimmt.

Außer den bisher betrachteten Effekten muß man noch annehmen, daß durch das An- und Abbauen von Gitterebenen in der Diffusionszone Spannungen entstehen können, die sich durch Verlagerung ganzer Kristallbereiche ausgleichen[16], [18], [21]. Damit läßt sich z. B. die Ausbildung von Einschnürungen und Wülsten in der Diffusionszone erklären[21]. Die auftretenden Spannungen und das daraus resultierende plastische Fließen, auch längs Korngrenzen, wodurch zusätzliche Lücken und andere Störstellen im Gitter auftreten können, werden die Diffusionsgeschwindigkeiten ebenfalls beeinflussen. Damit zeigt sich, daß beim Ineinanderdiffundieren zweier Metalle das Gitter als Bezugssystem für die Diffusion nicht gut geeignet ist[7].

Wie die bisherige Diskussion zeigt, ist die Diffusion in einem Konzentrationsgefälle von vielen Faktoren abhängig. Auch die Definition von Diffusionskoeffizienten wird schwierig. Man kann nach der Methode von BOLTZMANN[75] Diffusionskoeffizienten bestimmen, indem man den Teilchenschwerpunkt als Bezugspunkt wählt. Man erhält so formal einen Diffusionskoeffizienten des binären Systems, bezogen auf ein Koordinatensystem, das sich mit $\sqrt{t}$ gegen die markierte Ebene bewegt. Experimentell treten auch dabei Schwierigkeiten auf, weil sich im allgemeinen während der Diffusion der Probenquerschnitt ändert. Man wird darum besser die Geschwindigkeiten der Selbstdiffusion untersuchen, die nur von der Leerstellenkonzentration und von der Wahrscheinlichkeit des Austauschs der Atome mit den Leerstellen abhängen. Da sich die chemische Zusammensetzung der Proben bei solchen Experimenten nicht ändert, bleiben die Leerstellen immer im lokalen Gleichgewicht, und alle erwähnten Komplikationen treten nicht auf. Die Selbstdiffusionskoeffizienten sind also ein Maß für die Beweglichkeit der Atome in einem System.

Wenn man den Einfluß untersuchen will, den die auftretenden Folgeerscheinungen (Lochbildung, Ausbildung von Wülsten und Einschnürungen) auf die Diffusion haben, wird man bei der experimentellen Untersuchung einen Parameter benutzen, der diese Nebeneffekte stark beeinflußt. Ein solcher Paramter ist der Druck. Wie die Untersuchungen von R. S. BARNES und D. J. MAZEY[25] am System Kupfer-Nickel und von Ya. E. GEGUZIN[74], [111] am System -Messing-Kupfer zeigen, wird die Lochbildung mit steigendem Druck stark behindert. Bei einigen hundert Atmosphären werden sogar bereits vorhandene Löcher zerstört. Während BARNES und MAZEY angeben, daß das Ausfallen der Lochbildung keinen Einfluß auf die Diffusion hat, findet GEGUZIN einen starken Einfluß. Da der Druck auch auf die anderen Folgeerscheinungen der Diffusion im Konzentrationsgefälle einen Einfluß haben wird, muß man erwarten, daß die Einwirkung des Druckes auf die Wanderung der Schweißnaht und auf die Selbstdiffusion verschieden ist.

B. Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion und des KIRKENDALL-Effektes

Wie im vorigen Abschnitt erläutert wurde, ist der Druck ein günstiger Parameter für den Vergleich von Selbstdiffusion und KIRKENDALL-Effekt. Zunächst soll der Einfluß des Druckes auf die Selbstdiffusion diskutiert werden und dann seine Einwirkung auf die Verschiebung der Schweißnaht, falls nur Diffusionsvorgänge dafür verantwortlich wären.
Die ersten Beispiele der Untersuchung und Deutung der Druckabhängigkeit von Transportvorgängen in festen Körpern stammen von W. JOST und Mitarb.[44]-[48].
Sie untersuchten die Druckabhängigkeit der Leitfähig-

keit in Ionenkristallen. Die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion in Metallen wurde dann später vor allem von A. W. LAWSON, N. H. NACHTRIEB, D. LAZARUS und Mitarb.[49]-[53], [64], [90] untersucht.
Am einfachsten lassen sich die Ergebnisse mit der Theorie des Übergangszustandes deuten[54]. Man kann allgemein für den Selbstdiffusionskoeffizienten schreiben

$$D = \alpha \cdot d^2 \Gamma' \qquad (1)$$

α: Geometrischer Faktor, der sich aus der Kristallstruktur ergibt.
d: Sprungentfernung
Γ': Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atom einen Sprung pro sec. ausführt.

Γ' ist eine Funktion von Druck und Temperatur. Im allgemeinen kann man für Γ' schreiben:

$$\Gamma' = \Gamma_B \Gamma_W \qquad (2)$$

Γ_B: Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf einem Nachbarplatz des betrachteten Atoms eine Fehlstelle vorhanden ist.

Γ_W: Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom einmal pro sec. in die vorhandene Leerstelle springt.

Für Γ_B ergibt sich für die Diffusion mit einem Fehlstellenmechanismus

$$\Gamma_B = \exp(-\Delta G_B/RT) \qquad (3)$$

ΔG_B: GIBBS-Energie, die zur Bildung eines Mols Fehlstellen benötigt wird.

Γ_W kann man mit der Theorie des Übergangszustandes bestimmen. Nach ihr ist die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges pro sec. gegeben durch das Produkt der Geschwindigkeit, mit der sich das Teilchen durch den

Zustand höchster Energie (angeregter Zustand) bewegt, und dem Verhältnis der Verteilungsfunktionen im Grundzustand und im angeregten Zustand. Dabei bleibt im angeregten Zustand der Freiheitsgrad in Bewegungsrichtung ausgeschlossen. Nimmt man an, daß der Beitrag zur Verteilungsfunktion des Grundzustandes in Bewegungsrichtung separiert werden kann, indem man die Schwingungen auf Richtungen senkrecht zur Bewegung beschränkt, so erhält man

$$\Gamma_W = n.\,\nu'\exp(-\Delta G_W/RT) \qquad (4)$$

n: Zahl der unabhängigen Wege, auf denen das System vom Grundzustand in den angeregten Zustand übergehen kann.

ΔG_W: Isotherme, isobare Arbeit, die man aufwenden muß, wenn man das System langsam vom Grundzustand in den angeregten Zustand überführt.

ν': Schwingungsfrequenz im Grundzustand

Damit ergibt sich für den Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D^* = \alpha\, d^2 \nu' \exp(-\Delta G_B/RT).\exp(-\Delta G_W/RT) \qquad (5)$$

Eventuell auftretende Korrelationseffekte wurden dabei nicht berücksichtigt. Die hierdurch auftretende Korrektur in Gl.(5) ist von den äußeren Parametern (Druck, Temperatur) unabhängig, wenn alle Sprungfrequenzen gleich wahrscheinlich bleiben. Das ist nur für die Selbstdiffusion in einem reinen Metall gegeben [9].

Wenn man vom Faktor α absieht, ist die Gl.(5) unabhängig vom Diffusionsmechanismus. Sie ist darum gut für die Deutung der Diffusionsversuche geeignet. Die Ungenauigkeit, die durch den Faktor α in die Gleichung eingeht, ist gering.

Die Bestimmung der Frequenz ν' ist schwierig. In erster

Näherung kann man die DEBYE-Frequenz benutzen. Eine genauere Untersuchung wurde von G. A. VINEYARD[55] mit Hilfe der Methode der Normalschwingungen vorgenommen.
Es sind immer wieder Bedenken gegen die Anwendung der Theorie des Übergangszustandes auf die Diffusion erhoben worden[57]-[61]. Die Versuche, diese Theorie zu verbessern, haben aber bisher keinen Erfolg gebracht.

Es gibt Versuche, die Diffusion dynamisch zu deuten (z. B. von S. A. RICE[57]); allerdings müssen bei dieser Behandlung zusätzliche Parameter eingeführt werden, die schwerer zu bestimmen sind als die thermodynamischen Größen der Gl.(5).
Für die Druckabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten erhält man aus Gl.(5)

$$\left(\frac{\partial \lg(D^*/a d^2 \nu')}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad (6)$$

In der Literatur wird ΔV als "Aktivierungsvolumen" bezeichnet. Man darf dieser Größe aber nicht die anschauliche Bedeutung eines Volumens geben, wie die Diskussion zu dieser Frage von W. JOST[46], [71] zeigt. Bei der Diffusion über Leerstellen enthält ΔV allerdings das Bildungsvolumen der Leerstellen ΔV_B. Wenn man annimmt, daß diese Größe additiv in das Aktivierungsvolumen eingeht, dann kann man schreiben

$$\Delta V = \Delta V_B + \Delta V_W \qquad (7)$$

Diese Gleichung scheint gerechtfertigt durch die dynamische Theorie von S. A. RICE[57], die für Leerstellendiffusion formal die Gl.(7) liefert, wobei das Bildungsvolumen der Leerstellen explizit auftritt, während sich die übrigen Terme nicht mehr mit irgendeinem Volumen identifizieren lassen. Hier werden diese Terme in ΔV_W zusammengefaßt, weil sie charakteristisch

für die Druckabhängigkeit der Beweglichkeit der Fehlstellen sind. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Werte für ΔV in kubisch-flächenzentrierten Metallen zwischen $0{,}6\bar{V}$ und $0{,}9\bar{V}$ ($\bar{V}$: Molvolumen des betreffenden Metalls) liegen[63], [90]. L. TEWORDT[65] berechnete für Kupfer ein Volumen für die Bildung von Leerstellen von $0{,}48\bar{V}$ bis $0{,}53\bar{V}$. Er nahm dabei an, daß die Atome, die eine Leerstelle umgeben, durch ein BORN-MAYER-Potential gebunden sind, und der übrige Kristall als Kontinuum betrachtet werden kann. Da die experimentellen Werte für ΔV größer sind als der berechnete Wert für ΔV_B, kann man daraus den Schluß ziehen, daß in diesen Metallen der Leerstellenmechanismus diffusionsbestimmend sein wird.
S. A. RICE und N. H. NACHTRIEB[62] versuchten die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion mit der Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur zu verknüpfen. Allerdings scheint dieser Versuch nicht sehr sinnvoll zu sein, weil er zu negativen Aktivierungsvolumina führen kann.
Es gibt auch Versuche, die Druckabhängigkeit der Diffusion zu behandeln, indem man den makroskopischen Kristall als Kontinuum und die Fehlstellen als Störungen dieses Kontinuums ansieht. Dadurch kann man den Zusammenhang zwischen den Parametern der Störungen und den thermodynamischen Eigenschaften, die der Kristall aufweist, bestimmen. Unter Benutzung der makroskopischen Elastizitätstheorie kann man ableiten[68], [69]

$$\frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\varkappa \left(\partial \log C / \partial \log V\right)_T + 1}{\beta \left(\partial \log C / \partial \log V\right)_T + 1} \qquad (8)$$

$\varkappa$: Isotherme Kompressibilität
β: Thermischer Ausdehnungskoeffizient
C: Schubmodul
ΔS: "Aktivierungsentropie" $= -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$

Wenn man annimmt, daß C vom Druck und von der Temperatur nur über das Volumen abhängt, folgt

$$\frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{\varkappa}{\beta} \tag{9}$$

oder

$$\frac{(\partial \Delta G/\partial P)_T}{(\partial \Delta G/\partial T)_P} = \frac{(\partial V/\partial P)_T}{(\partial V/\partial T)_P} \tag{10}$$

In diesem Modell ist G nur eine Funktion von V. Die Gln. (9) und (10) wurden von W. JOST und Mitarb.[44],[45],[71] und von A. W. LAWSON[72], [73] allgemein unter der Annahme abgeleitet, daß G nur eine Funktion des Volumens ist und β und $\varkappa$ druck- und temperaturunabhängig sind.

Man sieht aus diesen Überlegungen, daß für die theoretische Untersuchung der Druckabhängigkeit der Diffusion ähnliche Schwierigkeiten auftreten wie bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit. Die hier betrachteten Modelle gelten nur für reine Metalle. In Legierungen kommen alle Schwierigkeiten hinzu, die sich aus der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion ergeben. Vor allem dürfte der Einfluß der Anharmonizität der Schwingungen bei ihnen noch viel stärker sein. Da alle Modelle letzlich die Schwingungen harmonisch annehmen, ist die Gültigkeit der Näherungen noch weniger zu erwarten. Eine Prüfung der Gleichungen ist bei Metallegierungen aber schwieriger, weil weniger Ergebnisse über Druck- und Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Größen bekannt ist.

Obwohl es nach diesen Ausführungen aussichtslos erscheint, die Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes heute schon deuten zu wollen, ist es aber interessant zu prüfen, welche zusätzlichen Erscheinungen neben dem einfachen Platzwechsel der Teilchen für das Auftreten des KIRKENDALL-Effektes verantwortlich sind.

Nimmt man an, daß die Verschiebung der Schweißnaht ξ_S proportional zu $\sqrt{t}$ erfolgt ($\xi_S = a\sqrt{t}$), so ergibt sich für die Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Koeffizienten a, wenn man die Verschiebung der Schweißnaht allein auf die unterschiedlichen Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten zurückführt (siehe Anhang A)

$$(a^P/a^1)^2 = D^{*P}/D^{*1} \qquad (11)$$

a^P : KIRKENDALL-Koeffizient beim Druck P
a^1 : KIRKENDALL-Koeffizient bei Atmosphärendruck
D^{*P}: Selbstdiffusionskoeffizient von ^{210}Pb bzw. ^{204}Tl in Legierungen aus Blei-Thallium mit der Zusammensetzung der Schweißebene beim Druck P.
D^{*1}: Der entsprechende Selbstdiffusionskoeffizient bei Atmosphärendruck

Dabei wurde allerdings die zusätzliche Annahme gemacht, daß die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten für beide Partner gleich ist.
Nimmt man an, daß für die Diffusion im Konzentrationsgefälle die "individuellen Diffusionskoeffizienten"

$$D_A = D_A^*\left(1 + \frac{\partial \log f_A}{\partial \log x_A}\right) \qquad (12)$$

f_A: Aktvitätskoeffizient der Komponente A beim Molenbruch x_A

maßgebend sind, so muß man zusätzlich noch die Druckabhängigkeit des thermodynamischen Faktors abschätzen. Wie in Anhang B gezeigt wird, ist seine Druckabhängigkeit im System Blei-Thallium vernachlässigbar.
Die Abweichungen von Gl.(11) ergeben also den Einfluß des Druckes auf die Wanderung der Schweißnaht, der zusätzlich zu seiner Einwirkung über die Beweglichkeit der Atome auftritt.

IV. Messung der Selbstdiffusion und des KIRKENDALL-Effektes und Bestimmung ihrer Druckabhängigkeit im System Blei-Thallium

A. Wahl des Diffusionssystems

In meiner Diplomarbeit[17] wurden die Gründe für die Wahl dieses Diffusionssystems erläutert. Hier sollen sie nochmals zusammengefaßt werden:

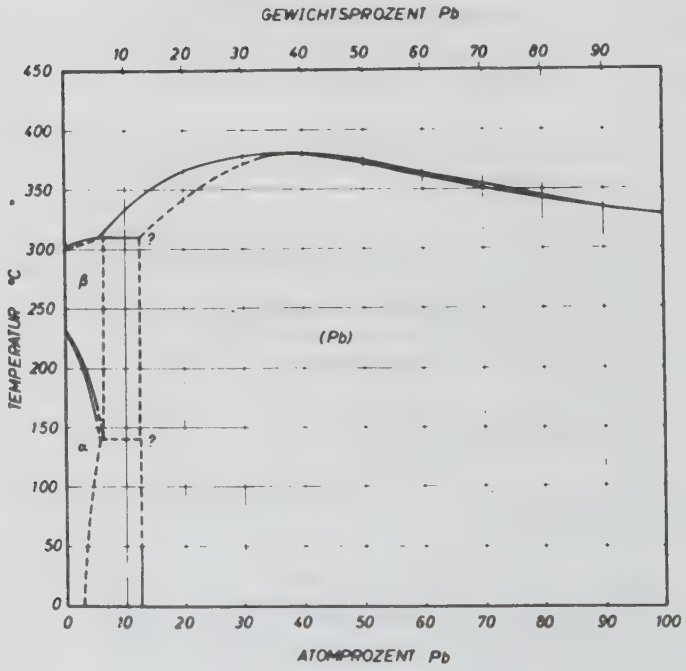

Abb 1: Zustandsdiagramm Blei-Thallium

Die Schmelzpunkte der Legierungen aus Blei und Thallium liegen zwischen 304°C (reines Thallium) und 380°C (Legierung aus 62 Thallium-38 Blei). Es ist darum möglich, Diffusionsmessungen in den Legierungen bei höheren Drukken über längere Zeiten ohne größeren experimentellen Aufwand in Schmelzpunktnähe auszuführen (s. Abschn. IV B). Die Metalle sind in einem großen Bereich mischbar (bis 87,5 Thallium-12,5 Blei) [80] (Abb. 1). Die Mischbarkeit in der Umgebung des Schmelzpunktmaximums ist allerdings noch ungeklärt[81]-[86]. Die Untersuchungen der Selbstdiffusion von ^{204}Tl und ^{210}Pb von H. A. RESING und N. H. NACHTRIEB[10] in Legierungen aus Blei und Thallium bis 87,5 Thallium-12,5 Blei bei Temperaturen von 206°C bis 323°C ergaben in der Umgebung des Schmelzpunktmaximums keinerlei Anomalien. In dieser Arbeit wurden die Messungen auf die bleireiche Seite des Systems beschränkt.
Aus den Messungen des KIRKENDALL-Effektes bei Atmosphärendruck konnte geschlossen werden, daß die Proben aus Legierungen der Zusammensetzung 20 Thallium-80 Blei und 40 Thallium-60 Blei bei 330°C besonders gut zur Untersuchung des KIRKENDALL-Effektes geeignet sind. Darum wurden die Messungen der Diffusion auf diesen Konzentrationsbereich und 330°C beschränkt.
Andere Eigenschaften erschweren allerdings das Experimentieren: Da die Legierungen sehr leicht oxidieren, mußten alle Arbeiten in Schutzgas (Stickstoff) ausgeführt werden. Vor allem während der Diffusion mußten die Proben vor jeder Sauerstoffeinwirkung geschützt werden. (Siehe Abschnitt IV F).

B. Hochdruckapparatur

Die verwendete Hochdruckapparatur besteht aus zwei Teilen, einem "Niederdruckkreis" und einem "Hochdruckkreis". Beide Teile sind durch einen Drucksteigerer

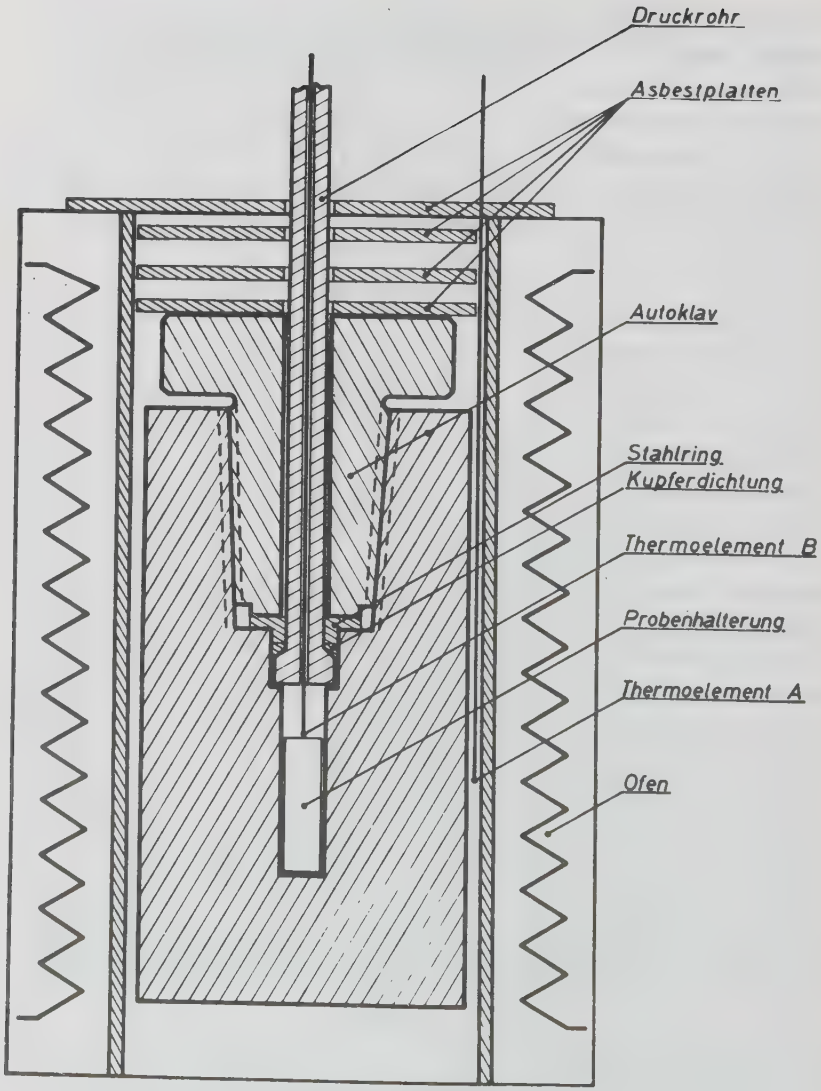

Abb. 2: Meßautoklav und Anordnung beim Heizen, sowie zur Temperaturmessung.

verbunden, in dem der Druck im Verhältnis 1:10 vervielfacht wird. Im Hochdruckkreis wurden Drucke bis zu 5.10^3 atm erzeugt.
Als Druckübertragungsmittel dienten im "Niederdruckkreis" (Drucke bis zu 500 atm) hydraulisches Öl und im "Hochdruckkreis" Siliconöl DC 200 von der Firma DOW CORNING CORPORATION, USA, (Viskosität bei Zimmertemperatur 2 cst.).
Nach Erreichen des gewünschten Drucks konnte der "Hochdruckkreis" vom Drucksteigerer und dem "Niederdruckkreis" abgetrennt werden. In dem abgetrennten Teil der Apparatur sank der Druck innerhalb von 20 Tagen bei 5.10^3 atm höchstens um 50 atm.
In die Apparatur wurde ein Chromel-Alumel-Mantelthermoelement zur Messung der Temperatur im Autoklaven eingelötet. (Abb. 2: Thermoelement B).
Der vorhandene Meßautoklav ist ein dickwandiger Stahlzylinder aus ATS 6 (Bestandteile nach Angabe der Herstellerfirma UHDE, Berlin, in Gewichtsprozenten (außer Eisen): C 0,06; Cr 16,5; Mo 1,3; N_2 0,1; Ni 13; Nb 0,6; V 0,7). In Abb. 2 ist der Autoklav und die zugehörige Anordnung während der Diffusionsversuche dargestellt. Er kann bei 400°C einem Druck von 6.10^3 atm über längere Zeiten ausgesetzt werden (kurzzeitig zulässiger Druck 10^4 atm). Sein Außendurchmesser beträgt 120 mm und seine Höhe 220 mm. Das innere Volumen ist 12 cm^3 (Innendurchmesser 15 mm, Höhe 70 mm). Letzterem mußte die Abmessung der Proben angepaßt werden.
Da der gesamte Autoklav auf die gewünschte Temperatur von 330°C gebracht wurde, war er starken mechanischen Belastungen ausgesetzt. Der Außendurchmesser wurde nach jeder Messung geprüft. Er änderte sich nicht.

C. Herstellung der Proben und Kontrolle ihrer Zusammensetzung

Die in den Abschnitten 1 und 2 behandelten Herstellungsverfahren wurden in meiner Diplomarbeit[17] ausführlich dargestellt. Hier wird darum nur eine kurze Zusammenfassung gegeben.

1. Zusammenschmelzen der Legierungen, mechanische Behandlung der Proben und Untersuchung ihrer chemischen Zusammensetzung

Die Ausgangsmetalle lieferte die Firma Dr. W. FRANCKE. Ihre Reinheit betrug nach Angabe der Firma

Thallium: 0,9999
Blei : 0,99995

Sie wurden in einem Eisentiegel (wichtigste Verunreinigungen in Gewichtsprozenten Mn 0,04; C 0,001) in Stickstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Das Abkühlen der Schmelze erfolgte so, daß sich kein Konzentrationsgradient in der Legierung einstellen konnte.
Danach wurden die Proben auf den gewünschten Durchmesser (5 mm) abgedreht, in Stücke von etwa 5 mm Länge zerschnitten und zum Ausgleich eventuell aufgetretener Spannungen einen halben Tag in einen Ofen mit 150°C gebracht. Durch Abheben dünner Schichten von der Stirnfläche mit einem Mikrotom in Stickstoffatmosphäre konnten für die Messungen ausreichend glatte Oberflächen erhalten werden. Die Proben wurden bei etwa 250°C getempert.
Die Zusammensetzung der Legierungen konnte nach einem Verfahren von ZINTL und RIENÄCKER[87], [88] geprüft werden. Die Analysen ergaben, daß sich beim Zusammenschmelzen und bei der mechanischen Behandlung die Zusammensetzung der Proben nicht geändert hatte (Abweichung höchstens 0,01 der ursprünglichen Zusammensetzung). Die von der Diffusion nicht betroffenen

Teile der Probe hatten auch nach Beendigung der Messungen innerhalb der Meßgenauigkeit noch ihre ursprüngliche Zusammensetzung.

2. Fertigstellung der Proben zur Untersuchung des KIRKENDALL-Effektes

Die Proben zur Messung des KIRKENDALL-Effektes bestanden aus vier Legierungsstücken in der Reihenfolge ABAB (A: Legierungen aus 20 Thallium-80 Blei; B: Legierungen aus 40 Thallium-60 Blei). In jede Grenzfläche kam ein Kupferdraht mit einem Durchmesser von 5.10^{-3} cm. Die Gesamtlänge der Probe betrug etwa 15 mm.
Zur Messung der Längenänderungen wurden nur die inneren Legierungen verwendet, da ihre Schweißnähte eindeutig durch die Drahtmarkierungen ermittelt werden konnten; ferner ergab sich so eine Verdopplung des Effektes und damit eine Erhöhung der Meßgenauigkeit.
Für eine gute Verschweißung war es notwendig, die Proben etwa 24 Stunden in Stickstoffatmosphäre unter Druck (von einer Feder erzeugt) auf 150°C zu erhitzen.
Die aus den Schweißnähten herausragenden Enden der Kupferdrähte wurden mit einem Mikrotom abgeschnitten. Danach wurden die Proben fest auf eine Halterung aufgeschraubt und nochmals 24 Stunden bei 200°C getempert.

Bevor sie für Diffusionsversuche Verwendung fanden, kamen sie zunächst für 24 Stunden bei Zimmertemperatur in den Autoklaven unter einem Druck von 6.10^{3} atm. Proben, die danach eine Längenänderung von mehr als $\pm 10^{-4}$ cm aufwiesen, wurden verworfen.

3. Aufbringen der radioaktiven Schicht auf die zur Messung der Selbstdiffusion verwendeten Proben

Die Untersuchung der Selbstdiffusion erfolgte nach der Oberflächenmethode (Abschn. IV G). Deshalb mußte auf

eine Stirnseite der Proben das radioaktive Material aufgebracht werden. Hierzu wurde die dünne radioaktive Schicht elektrolytisch auf der Oberfläche abgeschieden. Als Elektrolysegefäß diente ein Becherglas von 100 cm^3. Die eingefüllte Flüssigkeitsmenge betrug 50 cm^3. Als Anode wurde ein in die Flüssigkeit eingebrachtes Platinblech verwendet.
Es durfte nur die Stirnseite der Probe mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Dazu wurde sie in einer Plexiglashalterung gegen einen Gummiring gepreßt, der den übrigen Teil der Probe gegen die Flüssigkeit abschirmte.

Die Halterung war außerdem so konstruiert, daß die Kathode rotieren konnte. Dadurch wurde erreicht, daß der Strom während der Elektrolyse konstant blieb, was zur Erlangung gleichmäßiger Niederschläge notwendig war. Als günstige Rotationsgeschwindigkeit erwies sich 60 Umdrehungen/Min. Rückelektrolysieren kam bei den Versuchen nicht in Betracht, da sich dann das Blei bzw. das Thallium als Oxide niederschlugen.

Folgende Bedingungen lieferten im allgemeinen gleichmäßige, sehr feinkörnige Überzüge:

1. Thalliumbad: Gesättigte Thallium-(I)-Sulfat-Lösung (etwa 0,1 n); pH = 3; Stromdichte: Zu Beginn der Elektrolyse 5 mA/cm^2 (etwa 30 sec) und dann 10 mA/cm^2 (etwa 3o sec).
2. Bleibad: 80 mg/cm^3 Bleiperchlorat, 25 mg/cm^3 Perchlorsäure; Stromdichte: 5 mA/cm^2; Elektrolysedauer: 1 Minute.

Das radioaktive Thallium lag als Sulfat mit einer spezifischen Aktivität von 2,26 $mCi/g^{204}Tl$ vor.
Es konnte nach dem Auflösen im Wasser direkt benutzt wurden. Das radioaktive Blei lag als Carbonat vor.
Es wurde in Perchlorsäure gelöst und mit entsprechendem

Zusatz von inaktivem Bleicarbonat auf die gewünschte Konzentration gebracht.
Die durch die Elektrolyse erhaltenen Aktivitäten lagen zwischen 10^4 und 2.10^4 Imp/Min. Da die Zählausbeute angenähert 1 Prozent beträgt, ergeben sich Schichtdicken von weniger als 10^{-5} cm.

D. Meßverfahren

1. Messung des KIRKENDALL-Effektes

Die durch den KIRKENDALL-Effekt hervorgerufenen Längenänderungen wurden mit einem Komparator gemessen. Die Probenhalterung, auf der die Probe fest aufgeschraubt war, wurde in einen Metallklotz gespannt. Dieser war auf dem Komparatortisch befestigt. Dadurch kam die Probe unter dem Mikroskop immer wieder in die gleiche Lage, und Parallaxenfehler konnten vermieden werden. Die Bestimmung der Längenänderungen erfolgte auf der Unter- und Oberseite der Probe. Der Fehler der Einzelmessung beträgt $\pm 10^{-4}$ cm. Durch zehnmaliges Messen wurde er auf etwa $0{,}3.10^{-4}$ cm vermindert. Die Einstellgenauigkeit des Mikroskops hängt allerdings im wesentlichen von der Güte der Markierungen ab. Es wurde zur Längenmessung meist die Drahtperipherie verwendet, da sie im allgemeinen auch nach längeren Diffusionszeiten einwandfrei war.

2. Bestimmung der Aktivität der Proben

Das aktive Thallium lag als ^{204}Tl vor. Es ist ein reiner β-Strahler und hat eine Halbwertszeit von 4 Jahren. Die β-Strahlung besitzt zu 96 Prozent eine Energie von 0,78 MeV. Es ist also gut für die Messung der Aktivität mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr geeignet. Das aktive Blei lag als ^{210}Pb vor. Das Zerfallsschema dieser Isotope ist in Abb. 3

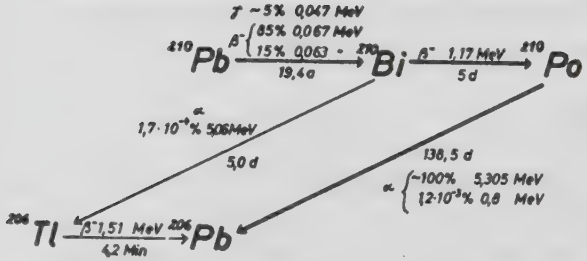

Abb. 3: Zerfallsschema von ^{210}Pb

dargestellt. Zur Messung der Aktivität mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr eignet sich die Strahlung des ^{210}Bi. Man muß allerdings auf die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts warten (etwa 8 Halbwertszeiten, das entspricht 40 Tagen; siehe Anhang C).

Zur Bestimmung der Aktivität der Oberfläche wurden die Proben in eine oben offene Messinghülse gebracht. Sie paßte genau in eine Plexiglashalterung, die am Boden der Zählrohrkammer befestigt war. Mit Hilfe einer Markierung konnten die Proben dadurch unter dem Zählrohr stets in die gleiche Lage gebracht werden. Sie wurden mit einer Bleiblende abgedeckt, die so arretiert war, daß immer die gleiche Stelle der aktiven Oberfläche ausgeblendet wurde. Die -Aktivitäten des ^{204}Tl bzw. des ^{210}Bi wurden mit einem GEIGER-Müller-Zählrohr VALVO 18 505 gemessen. Als günstigste Meßspannung ergab sich 550 Volt. Die Zeitauflösung dieses Zählrohrs (Totzeit etwa $1{,}5.10^{-4}$ sec) konnte mit einer Kathodenfolgerstufe voll ausgenutzt werden. Eine Totzeitkorrektur war nicht erforderlich.

Gemessen wurde jeweils zehnmal die Zeit für 10^4 Impulse, so daß der statistische Fehler der Einzelmessung 1 Prozent beträgt.

E. Ausführung der Diffusionsversuche

Die Messungen wurden bei 330°C ausgeführt. Damit die Proben auch bei dieser Temperatur gegen Sauerstoffeinwirkung geschützt blieben, wurden sie in ein Messinggefäß gebracht, das mit Siliconöl 550 bzw. 200 gefüllt war, je nachdem, ob bei Atmosphärendruck oder bei höheren Drucken gemessen werden sollte. Das verwendete Siliconöl wurde dazu vorher entgast und mehrfach mit Stickstoff gespült. Oben wurde das Gefäß mit einem Aufsatz verschlossen, in dem sich ein gut eingepaßter Messingklotz befand. Er verhinderte einerseits das Mischen des Siliconöls innerhalb und außerhalb der Halterung und sorgte andererseits für den notwendigen Druckausgleich.
Damit die aktive Oberfläche vor dem Siliconöl geschützt war, wurde auf die Probe eine festsitzende Aluminiumhülse aufgebracht. Proben, deren aktive Oberfläche trotzdem mit dem Siliconöl in Berührung gekommen war, wurden verworfen. An der Aluminiumhülse haftendes Siliconöl konnte mit Trichloräthylen entfernt werden.
Es sollte der Einfluß des Druckes auf Selbstdiffusion und KIRKENDALL-Effekt immer an jeweils nur einer Probe gemessen werden. Damit alle Messungen unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden konnten, wurden die Proben auch für die Untersuchungen bei Atmosphärendruck in den Autoklaven gebracht. Einflüsse auf den Druckeffekt, die vielleicht von den individuellen Eigenschaften der Probe abhängen, konnten dadurch sofort erkannt werden. Es ergaben sich aber innerhalb der Meßgenauigkeit immer gleiche Druckabhängigkeiten,

auch wenn die einzelnen Diffusionskoeffizienten von denen der anderen Proben stärker abwichen. Entsprechendes gilt für den KIRKENDALL-Effekt.
Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit an jeder einzelnen Probe wurde die Diffusionszeit in drei Perioden eingeteilt: Z. B. 1. Periode: Atmosphärendruck, 2. Periode: 5.10^3 atm, 3. Periode: Atmosphärendruck. Oder es wurde mit 5.10^3 atm begonnen und dann entsprechend fortgesetzt. Die letzte Periode diente zur Prüfung, ob sich die ursprüngliche Diffusionsgeschwindigkeit wieder einstellte. Innerhalb jeder Periode wurde dreimal gemessen.

F. Temperatur- und Zeitmessung

Da der Autoklav außen mit einem Ofen aufgeheizt wurde, mußte auf genaue Zeit- und Temperaturmessung geachtet werden.
Zwischen Ofenwand und Autoklav wurde zum besseren Wärmeübergang noch ein Kupferblech eingepaßt. Dadurch wurde erreicht, daß die Temperaturdifferenz beim Aufheizen zwischen außen und innen nicht größer als 100°C war. Oben wurde der Ofen mit Asbest abgedeckt. So konnte die Temperaturdifferenz auf der Gesamtlänge des Autoklaven außen kleiner als 10°C gehalten werden. Im Innern des Autoklaven wurde im Meßvolumen keine Temperaturdifferenz festgestellt (kleiner als 0,1°C). Es wurde bei den Messungen aber trotzdem darauf geachtet, daß das innere Thermoelement (Abb. 2: Thermoelement B) möglichst nahe an das Messinggefäß herankam, in dem sich die Probe befand.
Das Aufheizen und Abkühlen des Autoklaven erfolgte immer mit der gleichen Geschwindigkeit. Dadurch wurde erreicht, daß für alle Messungen die gleiche Zeitkorrektur angebracht werden konnte. Beim Aufheizen mußte einerseits darauf geachtet werden, daß es nicht zu

schnell erfolgte, damit die Diffusionstemperatur nicht zu weit überschritten wurde; andererseits durfte es nicht zu langsam erfolgen, da sonst die Proben zu lange unterhalb der Diffusionstemperatur blieben und damit zu große Zeitkorrekturen angebracht werden mußten. In Leerversuchen wurden die günstigsten Bedingungen ermittelt.

Eine Zeitkorrektur konnte vor allem für die kürzeren Diffusionszeiten nicht vermieden werden. Es wurde dafür das von C. CRANK[91] angegebene Verfahren verwendet. So erhält man eine Zeitkorrektur von insgesamt 15 Minuten. Das ist 1/20 der kürzesten Diffusionszeit.

Da die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten nur wenig vom Druck abhängt, kann man für die Messungen bei höheren Drucken die gleiche Zeitkorrektur wie bei Atmosphärendruck anbringen. Man muß dann allerdings dafür sorgen, daß die Proben auch während des Aufheizens und Abkühlens unter dem entsprechenden Druck stehen. Das konnte dadurch erreicht werden, daß die Proben bei einer Temperatur von 250°C dem höheren Druck ausgesetzt wurden.

Es zeigte sich, daß durch diese Korrektur die Absolutwerte etwas verändert wurden. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten mit und ohne Druck wurde hiervon jedoch nicht merklich beeinflußt.

Bei den Untersuchungen des KIRKENDALL-Effektes machte sich die Zeitkorrektur nur bei der ersten Messung bemerkbar.

Die Temperatur im Autoklaven wurde mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement bestimmt. Da die Thermospannung im allgemeinen druckabhängig ist, muß sie für Temperaturmessungen bei höherem Druck korrigiert werden. Nach den Untersuchungen von F. BIRCH[95] ist die Thermospannung für Chromel-Alumel-Thermoelemente

bis zu Drucken von 4.10^3 kg/cm^2 und Temperaturen bis 580°C druckunabhängig. Aus den genaueren Messungen von F. P. BUNDY[96], [97] läßt sich eine Korrektur von 0,4°C bei 330°C und 5.10^3 atm berechnen. Dieser Wert liegt innerhalb der Meßgenauigkeit der Temperatur.

Während der Diffusion schwankte die Temperatur an der Außenwand des Autoklaven um ±4°C. Im Innern traten zu Diffusionsbeginn Schwankungen von ±1°C auf. Nach 15 Minuten zeigten sich keinerlei Temperaturschwankungen (kleiner als 0,1°C). Die Unterschiede der Diffusionstemperaturen waren bei den einzelnen Messungen höchstens ±1°C.

G. Auswertung der Messungen

1. Diffusionsmessungen

Die Auswertung der Diffusionsmessungen wurde nach dem von R. LINDNER und E. SPICAR[92] vorgeschlagenen Verfahren für "Stufenversuche" ausgeführt. Unter der Annahme, daß sich zu Beginn des Versuches eine "unendlich-dünne" Schicht der radioaktiven Substanz mit der Aktivität A_o (pro cm^2) auf der Probenoberfläche befindet und daß nach einer Zeit t_1 der Diffusionsprozeß (Diffusionskoeffizient D_1) plötzlich unterbrochen und unter neuen Bedingungen (Diffusionskoeffizient D_2) fortgesetzt wird, leiten sie ab

$$c(\xi, t) = (A_o/\sqrt{\pi(D_1 t_1 + D_2 \tau)}) \exp(-\xi^2/(4(D_1 t_1 + D_2 \tau))$$

$\tau = t - t_1$

t: Gesamtzeit des Diffusionsversuches

$c(\xi, t)$: Zahl der Teilchen pro cm^3 am Ort ξ zur Zeit t

Setzt man die "Stufenversuche" beliebig fort, so ergibt sich

$$c(\xi,t) = (A_o/\sqrt{\pi K}).\exp(-\xi^2/4K) \qquad (13)$$

$K = D_1t_1 + D_2t_2 + \ldots \quad \ldots + D_{n-1}t_{n-1} + D_n\tau$

$t = t_1 + t_2 + \ldots \quad \ldots + t_{n-1} + \tau$

$t_1, t_2, \ldots \quad \ldots, t_{n-1}$: Zeiten, nach denen sich die Diffusionsbedingungen sprunghaft änderten.

Mit dem Zählrohr mißt man an der Oberfläche der Probe die Aktivität A (pro cm^2)

$$A = \int_0^\infty c(\xi,t).\exp(-f(\xi)).d\xi$$

mit $f(\xi) = \mu\xi$ (μ: Absorptionskoeffizient für die aktive Strahlung) folgt

$$A(\mu\sqrt{K}) = A_o.\exp(\mu^2K)\left[1 - \phi(\mu\sqrt{K})\right] \qquad (14)$$

$$\phi(\mu\sqrt{K}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\mu\sqrt{K}} e^{-z^2}dz$$

Man kann also aus dem gemessenen Verhältnis A/A_o Werte für μ^2K bestimmen. Trägt man μ^2K gegen die Zeit t auf, so ergeben sich Geraden, aus deren Steigungen sich die Diffusionskoeffizienten bestimmen lassen.
Wie im Anhang C gezeigt wird, ist bei den vorliegenden Versuchen die Annahme einer "unendlich-dünnen" Schicht gut erfüllt.
Die weitere Annahme ist, daß der Absorptionskoeffizient nicht von der Eindringtiefe abhängt. Die Abbildungen (4) und (5) (siehe Seite 30 und 31) geben die Abnahme der Aktivität an, die durch Auflegen von Aluminiumfolien auf die aktive Oberfläche er halten wurde. Wie ersichtlich, ist der Absorptionskoeffizient für kleinere Schichtdicken nicht konstant. Man erhält sogar für sehr kleine Absorptionsschichten eine scheinbare Strahlungszunahme. Dieser Effekt wurde auch von anderen Autoren für β-Strahlung mittlerer Energie für die hier benutzte Meßanordnung gefun-

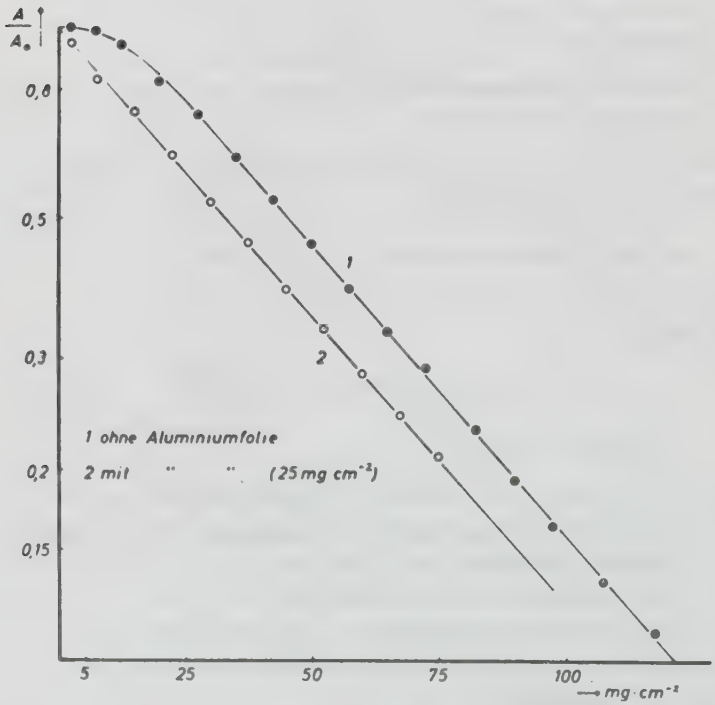

Abb. 4: Strahlungsänderung des ^{204}Tl (im logarithmischen Maßstab) in Abhängigkeit von der Dicke der Absorptionsschicht (in $mg.cm^{-2}$)

den[98]-[100]. W. E. NERVICK und P. C. STEVENSON[99] führen diesen Effekt auf Selbststreuung zurück.

Damit diese Abweichung des Absorptionskoeffizienten nicht berücksichtigt zu werden brauchte, wurden die Oberflächen der Proben mit einer Aluminiumfolie ab-

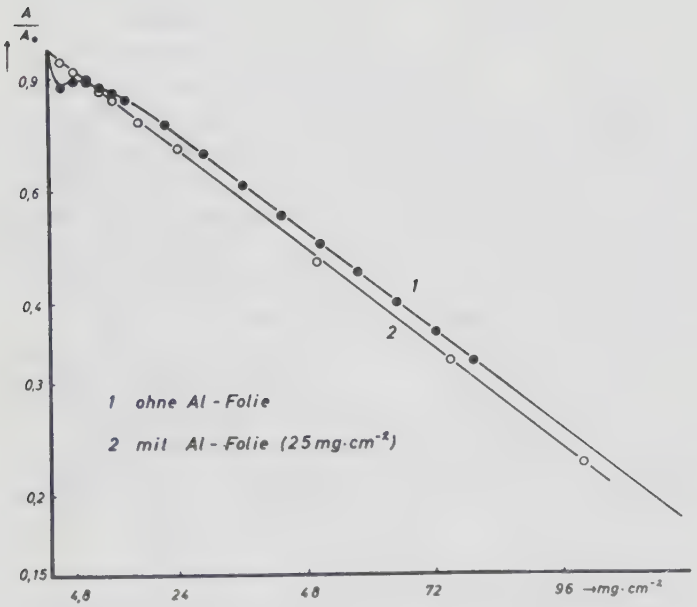

Abb. 5: Strahlungsänderung des ^{210}Pb und seiner Folgeprodukte (im logarithmischen Maßstab) in Abhängigkeit von der Dicke der Absorptionsschicht (in $mg.cm^{-2}$)

gedeckt, deren Flächendichte etwa 24 $mg.cm^{-2}$ betrug. Die damit erhaltenen Kurven von A/A_0 gegen die Absorptionsschicht sind zum Vergleich ebenfalls in den Abbildungen eingetragen (Kurven 2). So ergaben sich im gesamten Meßbereich für ^{204}Tl μ/ρ = 21,1±0,2 $cm^2.g^{-1}$ und für ^{210}Bi μ/ρ = 14,9±0,1 cm^2g^{-1} (ρ: Dichte der absorbierenden Substanz). Zur Berechnung der Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten wurde angenommen, daß μ/ρ = const. ist.

Bei den Untersuchungen der Selbstdiffusion von ^{210}Pb in Legierungen aus Blei und Thallium wurde die β-Strahlung des ^{210}Bi verwendet. Dabei störte zunächst die α-Strahlung des ^{210}Po. Wie sich aber aus der Abb. (5) ergibt, wurde sie offenbar weitgehend durch die erste Aluminiumfolie absorbiert. Sicherlich aber traf keinerlei α-Strahlung auf das Zählrohr, wenn die Oberflächen mit dem Aluminiumplättchen von 24 mg/cm^2 abgedeckt waren (Abb. 5: Kurve 2). Aus der BRAGG-KLEEMANN-Beziehung erhält man nämlich für die Reichweite von α-Strahlen mit einer Energie von 5,3 MeV in Aluminium $3{,}9.10^{-2}$ cm; das Aluminiumplättchen hatte aber eine Dicke von $6{,}7.10^{-2}$ cm.
Die Benutzung der Strahlung des ^{210}Bi bedeutet, daß die Aktivitätsmessungen erst ausgeführt werden konnten, wenn sich radioaktives Gleichgewicht zwischen ^{210}Pb und ^{210}Bi eingestellt hatte. In Anhang D wird gezeigt, daß das nach 40 Tagen erfüllt ist.

2. Messung des KIRKENDALL-Effektes

Die Auftragungen der Verschiebung der Schweißnaht ξ_S gegen die zugehörige Zeit t wurden so vorgenommen, daß sich bei Rückführung auf die Diffusion Geraden mit verschiedener Steigung ergeben sollten.
Nach den Ausführungen im Anhang A sollten in diesem Falle die Verschiebungen der Schweißnaht beim Druck P und bei Atmosphärendruck dann gleich sein, wenn

$$(a^P/a^1)^2 = t_1/t_P$$

Die Diffusion erfolge in der Zeit $0 \leq t \leq t_1$ bei einer Atmosphäre, in der Zeit $t > t_1$ bei einem Druck P. Zur Zeit $t = t_1$ müßte sich also die Schweißnaht um den Betrag

$$\xi_S^1 = a^1\sqrt{t_1}$$

verschoben haben. Die gleiche Wanderung ergäbe sich beim Druck P in der Zeit

$$t_P = (a^1/a^P)^2 t_1$$

Nach der Diskussion im Anhang A heißt das: Die Konzentrations-Orts-Kurven sind zur Zeit $t = t_1$ bei Atmosphärendruck und zur Zeit $t = t_P$ beim Druck P völlig identisch. Die Diffusion läuft nach der Zeit $t = t_1$ unter dem Druck P so weiter, als sei dieser Zustand in der Zeit t_P beim Druck P erreicht worden. Es gilt für $t > t_1$

$$\begin{aligned} \zeta_S^P &= a^P\sqrt{t_P + \tau} = a^P\sqrt{(a^1/a^P)^2 t_1 + \tau} \\ &= \sqrt{(a^1)^2 t_1 + (a^P)^2 \tau} \\ &= \sqrt{\left[(a^1)^2 - (a^P)^2\right] t_1 + (a^P)^2 t} \end{aligned} \qquad (15)$$

τ: Diffusionszeit beim Druck P

$t = t_1 +$ = Gesamtdiffusionszeit

Eine Auftragung ζ_S^2 gegen t sollte also Geraden ergeben, deren Steigungen gleich dem Quadrat der KIRKENDALL-Koeffizienten a sind, wobei

$$(a^P/a^1)^2 = (D^{*P}/D^{*1})$$

sein sollte. Die Abweichungen von diesem Verhalten sind ein Maß dafür, wie groß die Einwirkung des Druckes auf die Schweißnaht ist, die nicht von seinem Einfluß auf die Beweglichkeit der beiden Komponenten herrührt.

V. Meßergebnisse und ihre Deutung

A. Selbstdiffusion

Die Abbildungen (6)-(11) sind Beispiele für Auftragungen von D.t gegen t für die Selbstdiffusion von ^{210}Pb und ^{204}Tl in Legierungen aus 20 Thallium-80 Blei und 40 Thallium-60 Blei bei 330°C und verschiedenen Drukken.

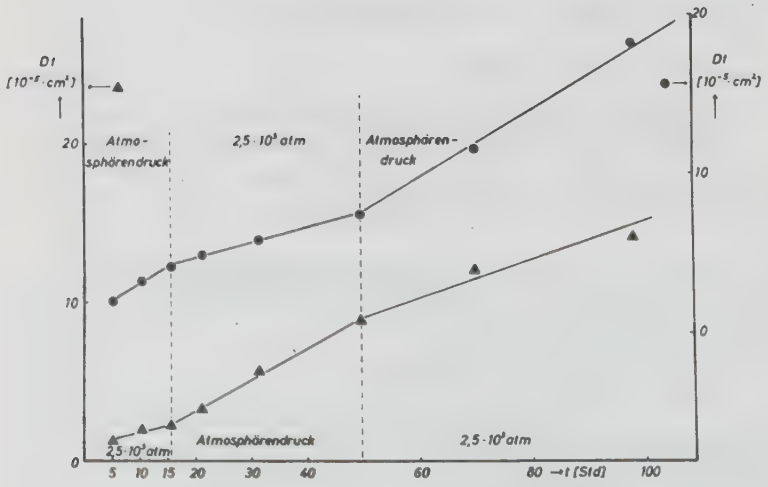

Abb. 6: D.t gegen t für die Selbstdiffusion von ^{210}Pb in 20 Thallium-80 Blei bei 330°C für Atmosphärendruck und $2{,}5.10^3$ atm

Die Steigungen der Geraden der ersten beiden Perioden konnten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt werden. Dabei wurde angenommen, daß der Endpunkt der ersten Geraden gleichzeitig der Beginn der

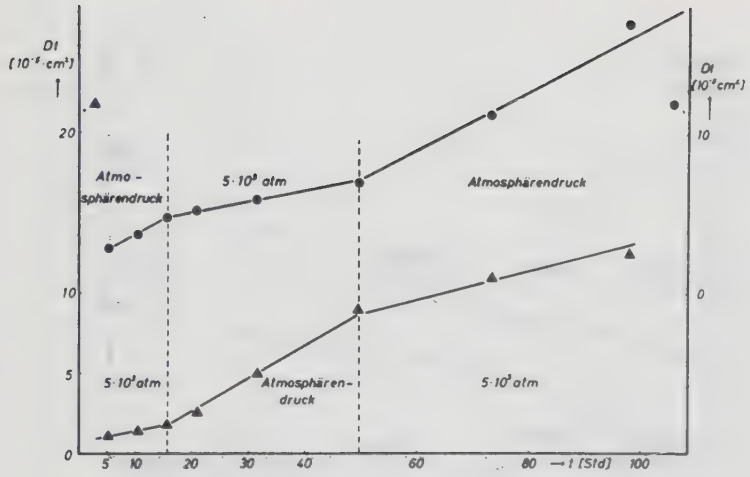

Abb. 7: D.t gegen t für die Selbstdiffusion von ^{210}Pb in 20 Thallium- 80 Blei bei 330°C für Atmosphärendruck und 5.10^3 atm

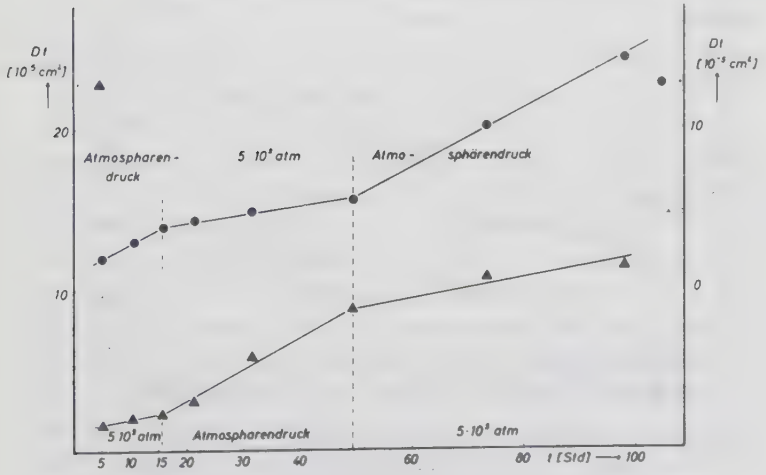

Abb. 8: D.t gegen t für die Selbstdiffusion von ^{210}Pb in 40 Thallium-60 Blei bei 330°C für Atmosphärendruck und 5.10^3 atm

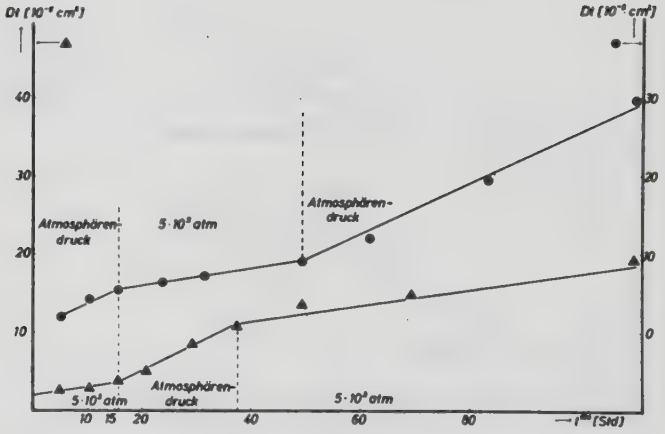

Abb. 9: D.t gegen t für die Selbstdiffusion von ^{204}Tl in 40 Thallium-60 Blei bei 330°C für Atmosphärendruck und 5.10^3 atm

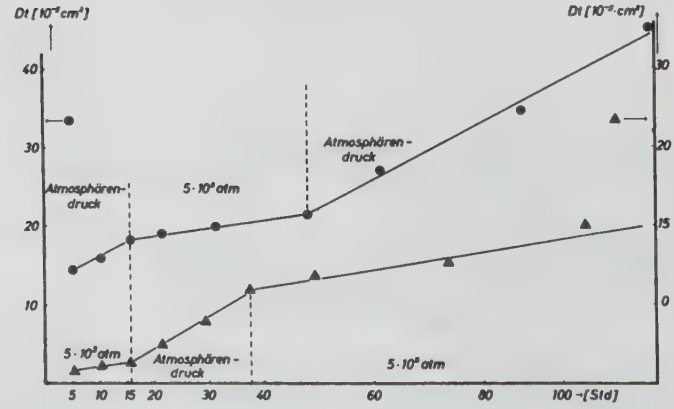

Abb.10: D.t gegen t für die Selbstdiffusion von ^{204}Tl in 20 Thallium-80 Blei bei 330°C für Atmosphärendruck und 5.10^3 atm

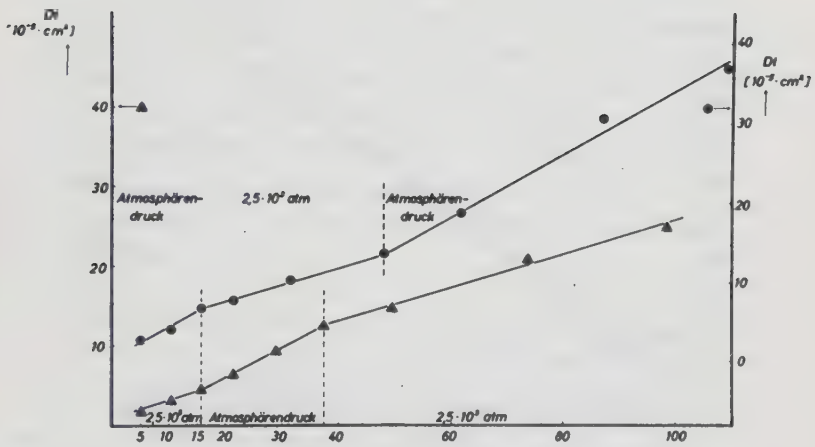

Abb. 11: D.t gegen t für die Selbstdiffusion von ^{204}Tl in 20 Thallium-80 Blei bei 330°C für Atmosphärendruck und $2{,}5.10^3$ atm

zweiten ist. Die Festlegung der ersten Geraden erfolgte ohne Berücksichtigung des Nullpunktes. Wie Abb. (12) auf Seite 38 zeigt, gibt das Produkt D.t gegen t für das frühe Stadium der Diffusion keine Gerade, sondern eine zur t-Achse konkave Kurve. Für Zeiten $t > 3$ Std. kann man einen linearen Verlauf annehmen. Dieser Effekt zu Diffusionsbeginn ist nicht auf die endliche Dicke der aufgebrachten Schicht zurückzuführen, da sich dann eine zur t-Achse konvexe Kurve ergeben müßte (siehe Anhang C). Wie die Untersuchungen von H. P. BONZEL[114] über die Diffusion von ^{63}Ni in Kupfer zeigen, handelt es sich hierbei offensichtlich um Einflüsse, die mit der Oberflächenbeschaffenheit der Probe zusammenhängen.

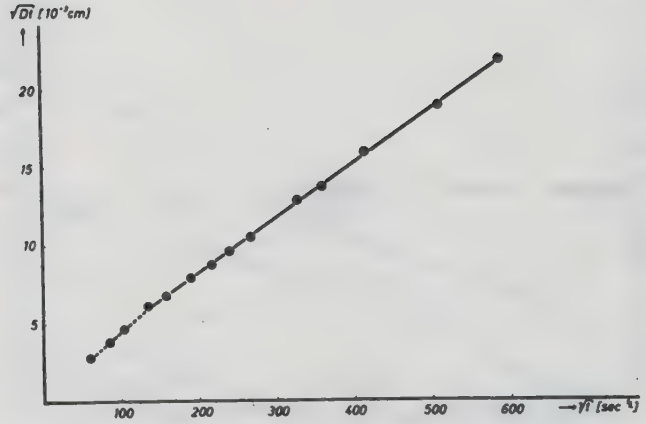

Abb. 12: $\sqrt{D.t}$ gegen $\sqrt{t}$ für die Selbstdiffusion von ^{204}Tl in 20 Thallium-80 Blei bei 330°C und Atmosphärendruck

Es wäre darum nicht sinnvoll gewesen, den Nullpunkt für die Auswertung zu berücksichtigen. Für den weiteren Verlauf der Diffusion ist es gleichgültig, ob der Diffusionskoeffizient vorher zeitabhängig war oder nicht. Voraussetzung ist allerdings, daß die Vorgänge in dem frühen Stadium formal durch die FICKschen Gesetze beschrieben werden können (Siehe Abschn. IV G)

Die Gerade der dritten Periode wurde immer so gelegt, daß sie durch den Endpunkt der zweiten läuft und die gleiche Steigung hat wie die erste. Zur Auswertung wurden diese Meßpunkte nicht herangezogen, da die Auswertfunktion für A/A_o in diesem Bereich unempfindlich gegen kleine Veränderungen von $\mu^2 Dt$ ist. Daraus erklärt sich auch die große Streuung der Meßpunkte.

Diese wichen aber niemals systematisch von den Geraden ab.
Aus den Steigungen konnte man die Diffusionskoeffizienten und ihr Verhältnis für Messungen bei Atmosphärendruck und höherem Druck ermitteln. (Das Verhältnis ist von den Absorptionskoeffizienten unabhängig.) Es ergaben sich immer gleiche Werte, gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Messungen ausgeführt wurden.

Die Tabellen I und II enthalten die so aus sechs Messungen (je drei in verschiedener Reihenfolge) gefundenen Mittelwerte.

Tabelle I: Selbstdiffusionskoeffizienten (angegeben in 10^{-10} cm^2sec^{-1}) von ^{204}Tl und ^{210}Pb in Blei-Thallium bei 330°C für verschiedene Drucke

Legierung	diff. Isotope	D (in $10^{-10}cm^2sec^{-1}$) für 1 atm	2500 atm	5000 atm
20 Tl-80 Pb	^{204}Tl	10,2±0,5	5,9±0,2	3,0±0,2
	^{210}Pb	5,8±0,3	3,1±0,2	1,7±0,15
40 Tl-60 Pb	^{204}Tl	9,9±0,4		2,9±0,1
	^{210}Pb	5,3±0,3		1,5±0,1

Wie man aus Tabelle I entnimmt, hängen die Diffusionskoeffizienten in dem gewählten Bereich nur wenig von der Konzentration ab. Das stimmt mit den von H. A. RESING und N. H. NACHTRIEB[10] gefundenen Ergebnissen

Tabelle II: Verhältnisse der Selbstdiffusionskoeffizienten und "Aktivierungsvolumina" für verschiedene Drucke

Legierung	diff. Isotope	Verhältnis der Diffusionskoeff.	V (cm^3/Mol)
20 Tl-80 Pb	^{204}Tl	$D^{1}/D^{2500} = 1,8 \pm 0,1$	$11,1 \pm 1,0$
		$D^{1}/D^{5000} = 3,45 \pm 0,20$	$12,2 \pm 1,0$
	^{210}Pb	$D^{1}/D^{2500} = 1,85 \pm 0,10$	$11,7 \pm 1,0$
		$D^{1}/D^{5000} = 3,5 \pm 0,2$	$12,4 \pm 1,0$
40 Tl-60 Pb	^{204}Tl	$D^{1}/D^{5000} = 3,4 \pm 0,2$	$12,1 \pm 1,0$
	^{210}Pb	$D^{1}/D^{5000} = 3,5 \pm 0,2$	$12,4 \pm 1,0$

Mittelwerte: $D^{1}/D^{2500} = 1,8$; $D^{1}/D^{5000} = 3,45$

$V = 12,0\ cm^3/Mol$

überein. Sie haben die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion in Legierungen aus Blei und Thallium bei Temperaturen von 206°C bis 323°C und bis zu Konzentrationen von 87 Thallium-13 Blei untersucht. Sie finden bis etwa 20 Thallium-80 Blei eine geringe Zunahme der Diffusionskoeffizienten und dann einen Abfall bis 76 Thallium-24 Blei. Die Koeffizienten von ^{204}Tl und ^{210}Pb verhalten sich im ganzen Konzentrationsbereich wie 5:3. Auch dieses Ergebnis kann für 330°C bestätigt werden.

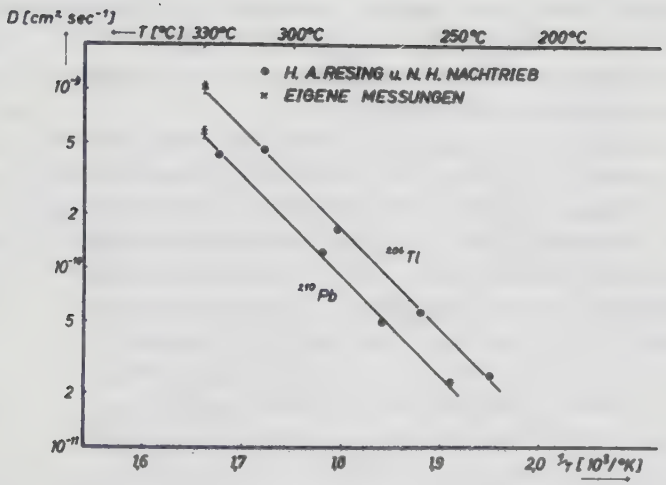

Abb. 13: Selbstdiffusionskoeffizienten (im logarithmischen Maßstab) von ^{204}Tl und ^{210}Pb in Blei-Thallium in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abb. (13) ist log D gegen 1/T aufgetragen. Die in dieser Arbeit gefundenen Diffusionskoeffizienten liegen gut auf der extrapolierten Geraden.
Die Druckabhängigkeit läßt sich am einfachsten aus Gl. (6) ermitteln. Danach ist

$$\frac{\Delta V}{RT} = -\left(\frac{\partial \log D}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \log(\alpha d^2 \nu')}{\partial P}\right)_T$$

Den ersten Term der rechten Seite mißt man. Der zweite Term, der die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten und der Schwingungsfrquenz angibt, kann aus der Kompressibilität abgeschätzt werden[62]. Er ist im allgemeinen kleiner als zehn Prozent des ersten Terms.

Damit liegt er innerhalb der Fehlergrenzen.
Wie sich aus Tabelle II ergibt, stimmt die Druckabhängigkeit der Diffusion innerhalb der Meßgenauigkeit für die beiden Isotope ^{210}Pb und ^{204}Tl überein. Außerdem ist sie konzentrationsunabhängig.
Weiterhin sind in der Tabelle II die erhaltenen Werte für ΔV zusammengestellt. Als Mittelwert aller ΔV findet man $12,0 \pm 1,0$ cm^3/Mol. Die Konzentrationsunabhängigkeit und Gleichheit der Druckabhängigkeit der beiden Legierungspartner läßt sich mit der Theorie des Übergangszustandes deuten. Da sich die Dichten innerhalb des Konzentrationsbereiches nur von 11,417 g/cm^3 (Molvolumen 18,1 cm^3) auf ca. 11,5 g/cm^3 (Molvolumen 18,0 cm^3) ändern, ist eine starke Abhängigkeit von der Konzentration für ΔV_B nicht zu erwarten. Aus Abschreckversuchen fand R. EMRICK[102] für Gold ΔV_W = 1,5 cm^3/Mol. Das ist 1/5 des gesamten Aktivierungsvolumens in Gold[110]. Nimmt man an, daß dieser Wert in den Legierungen aus Blei und Thallium nicht größer ist, so ergäbe sich als oberste Grenze für ΔV_W etwa 3 cm^3/Mol. Die Differenz für ΔV_W bei verschiedenen Konzentrationen und für die beiden Isotope wird nur ein Bruchteil dieses Wertes sein. Die sich hieraus ergebende unterschiedliche Druckabhängigkeit ist also ebenfalls nicht sehr groß.
Insgesamt ergibt sich aus diesen Überlegungen: Die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion von Blei und Thallium in ihren Legierungen sollte nicht stark konzentrationsabhängig und für die beiden Partner nicht sehr verschieden sein. Das bestätigt die experimentellen Ergebnisse. Ferner müßte folgen, daß ΔV nicht stark von dem Wert für die Selbstdiffusion in reinem Blei abweicht. Das ist im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt: N. H. NACHTRIEB und Mitarb.[50] finden bei Drucken bis zu 10^4 atm in Blei für ΔV einen Wert

von 13,0±1,0 cm^3/Mol. J. B. HUDSON[67], [101] gibt im gleichen Druckbereich einen Wert von 12,0±1,0 cm^3/Mol an.

Ein direkter Vergleich mit den berechneten Modellen ist nicht möglich, da keine Daten für das mechanische Verhalten der Legierungen vorliegen. Bei den folgenden Rechnungen wurden darum die Werte von Blei benutzt. Aber auch für dieses Element sind nur Messungen bei Zimmertemperatur ausgeführt worden, so daß keine quantitative Übereinstimmung zu erwarten ist. Mit

$$\varkappa = 2{,}433 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kp} \text{ (bei } 75^\circ\text{C)}^{(89)}$$
$$\beta = 88 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1}$$
$$\Delta V = 12 \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

folgt aus der Gl.(9)

$$\Delta S = 10 \text{ cal/(Mol.Grad)}.$$

Für die Selbstdiffusion in Blei errechnet R. W. KEYES[63] $\Delta S = 8{,}2$ cal/(Mol.Grad) bei 526°K. Aus den Messungen von H. A. RESING und N. H. NACHTRIEB[10] folgt, daß sich die Werte für D_o in reinem Blei und den Legierungen nicht sehr unterscheiden. ΔS wird also nicht sehr verschieden sein von dem Wert für Blei.

Mit Hilfe der Elastizitätstheorie (Gl.(8)) erhält R. W. KEYES[63] einen Wert für $\Delta V_{ber.} = 8{,}05$ cm^3/Mol bei der Selbstdiffusion in Blei. A. W. LAWSON[63] glaubt, daß dieser Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem Wert, der auch für andere Systeme gefunden wird, aus der Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität resultiert. Mit steigender Temperatur nimmt die Kompressibilität zu. $\Delta V_{ber.}$ wird also größer. Allerdings ist die Kompressibilität auch druckabhängig. Sie nimmt mit zunehmendem Druck ab. Hier muß noch bemerkt werden, daß diese Effekte nicht dem ursprünglichen Modell entsprechen. Das GRÜNEISENmodell verliert seine Gültigkeit, weil danach Kompressibilität und

thermische Expansion druck- und temperaturunabhängig sein müßten.
Zusammenfassend läßt sich sagen: Die erhaltenen Ergebnisse liegen im Rahmen dessen, was sich erwarten läßt.
Es sei noch eine Bemerkung zum Diffusionsmechanismus angeschlossen: Nach den Messungen an Lithium, dessen ΔV 3,4 cm^3/Mol (Molvolumen 13,1 cm^3) beträgt[109],[115], wurde die Frage diskutiert, ob nicht im Lithium ein Zwischengittermechanismus diffusionsbestimmend ist. Diese Frage ist für das System Blei-Thallium zu verneinen; denn setzt man ΔV_W = 3 cm^3/Mol, dann wäre ΔV_B = 9 cm^3/Mol (Etwa die Hälfte des Molvolumens). Dieser Wert ist zu groß, als daß er sich mit einem Bildungsvolumen für Zwischengitteratome erklären ließe. Hingegen stimmt er gut mit dem berechneten Wert von L. TEWORDT[65] für Leerstellen in Kupfer überein (0,48 bis 0,53 des Molvolumens).

B. KIRKENDALL-Effekt

Wie in Abschnitt IV G 2 dargestellt wurde, ist offenbar die Auftragung (Verschiebung der Schweißnaht)^2 gegen die Diffusionszeit für den Vergleich mit der Selbstdiffusion geeignet. Die Abbildungen (14) und (15) geben einige Ergebnisse wieder. Es zeigt sich, daß man Geraden erhält, deren Steigungen in den einzelnen Druckgebieten verschieden sind. Die Bestimmung der Steigungen erfolgte nach dem gleichen Verfahren wie bei den Selbstdiffusionsmessungen. Der Nullpunkt wurde bei diesen Messungen ebenfalls nicht berücksichtigt. Auch bei der Untersuchung des KIRKENDALL-Effektes ergibt sich in der ersten Periode eine konkave Krümmung zur t-Achse. Ein ähnlicher Effekt wurde schon in der Diplomarbeit gefunden[17]. Er ist nicht so groß wie bei den Diffusionsmessungen, trat aber

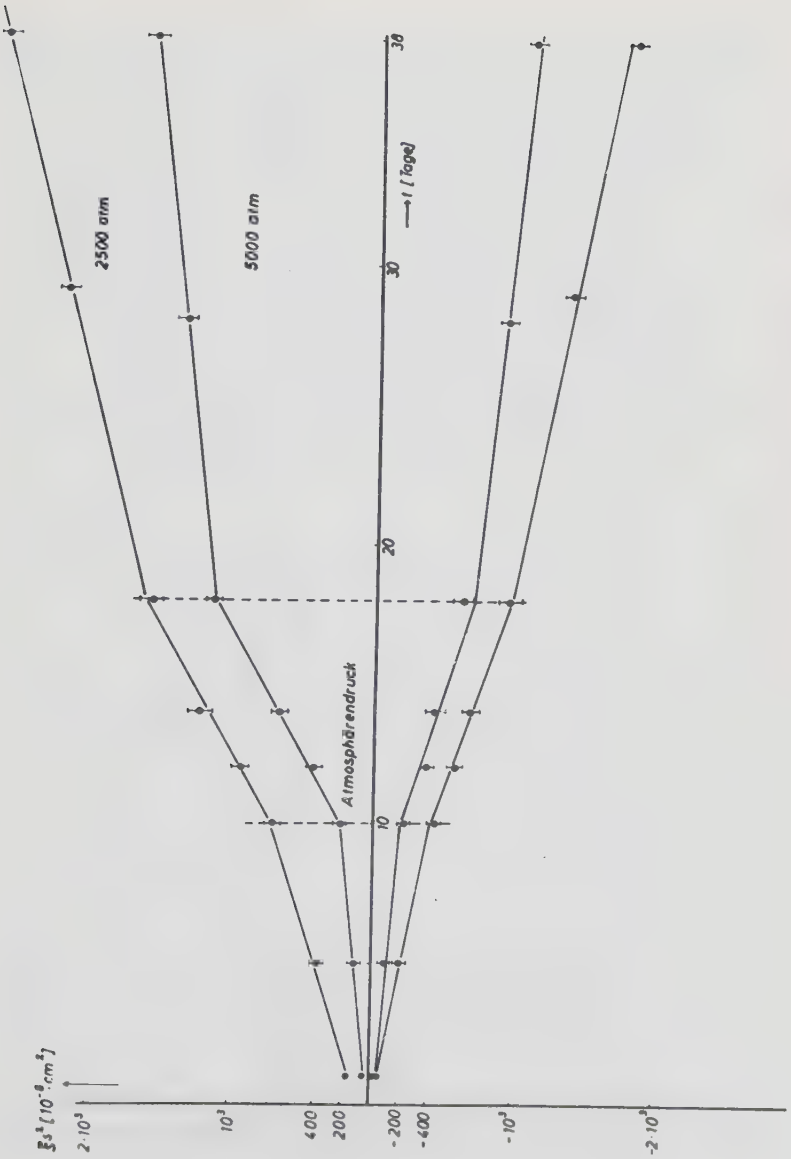

Abb. 14: Quadrat der Verschiebung der Schweißnaht gegen Diffusionszeit bei 330°C für verschiedene Drucke

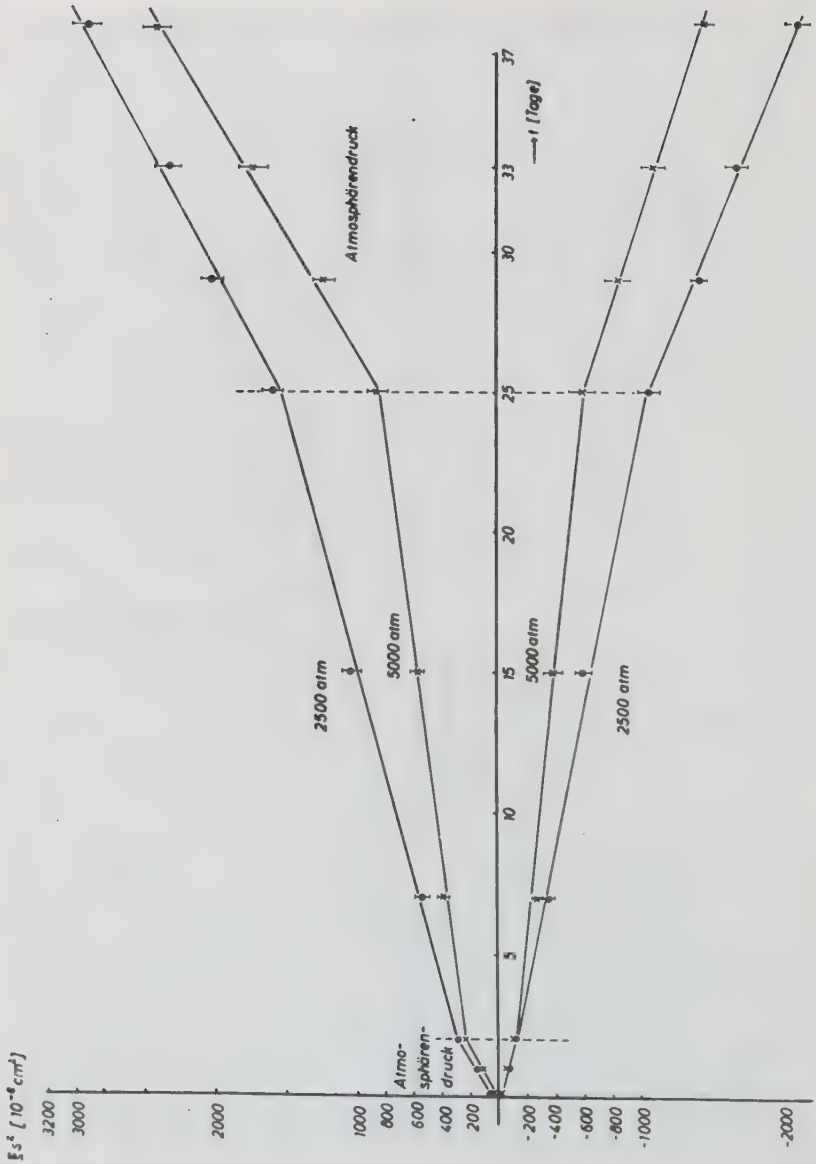

Abb. 15: Quadrat der Verschiebung der Schweißnaht gegen Diffusionszeit bei 330°C für verschiedene Drucke

bei allen Messungen auf. Dieser Effekt läßt sich nicht mit dem Abweichen vom parabolischen Verhalten für kleine Diffusionszeiten deuten, wie er aus der Arbeit von H. FARA und R. W. BALUFFI[6] zu erwarten wäre. Danach sollte die Abweichung in der entgegengesetzten Richtung liegen.
Die Steigungen der Geraden in der dritten Periode stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen der ersten Periode überein. Sie wurden deshalb ebenfalls zur Bestimmung des KIRKENDALL-Koeffizienten benutzt.

Ein Unterschied in der Steigung der Geraden bei Umkehrung der Perioden konnte nicht festgestellt werden. In Tabelle III sind die erhaltenen Mittelwerte eingetragen: Es wurden 15 Werte aus 10 Messungen gemittelt.

Tabelle III: KIRKENDALL-Koeffizienten bei verschiedenen Drucken und 330°C

Druck (atm)	a_l^2 ($10^{-12}cm^2sec^{-1}$)	a_k^2 ($10^{-12}cm^2sec^{-1}$)
1	13,2±0,9	8,1±0,9
500	10,6±0,9	7,6±1,0
2500	6,1±0,5	4,5±0,8
5000	2,70±0,25	2,0±0,5

a_k: KIRKENDALL-Koeffizient für die Verkürzung
a_l: KIRKENDALL-Koeffizient für die Verlängerung
$(a_l^1/a_l^{500})^2 = 1,23\pm0,20$ $(a_l^1/a_l^{2500})^2 = 2,14\pm0,30$
$(a_l^1/a_l^{5000})^2 = 4,9\pm0,4$

Der Fehler in der Bestimmung von $(a_1)^2$ beträgt im Durchschnitt 8 Prozent. Die gefundenen Druckeffekte liegen also außerhalb der Fehlergrenze. Die Verkürzungen ergeben zwar auch deutlich einen Effekt, aber die Messungen sind wesentlich ungenauer. Der mittlere Fehler beträgt bis zu 20 Prozent. Offenbar gehen dabei die individuellen Eigenschaften der Proben viel stärker ein. Auffällig ist allerdings das Ergebnis, daß das Verhältnis der Koeffizienten für Verkürzung und Verlängerung von 0,79 auf 0,85 mit steigendem Druck anwächst. Verlängerung und Verkürzung stimmen anscheinend unter hohem Druck besser überein als bei Atmosphärendruck. R. S. BARNES[36] deutet den Unterschied der Verschiebung mit der Lochbildung. Das wäre gleichbedeutend damit, daß die Lochbildung in diesem System keine große Rolle spielt (auch bei Atmosphärendruck nicht). Im System Kupfer-Nickel z. B. ist der Unterschied von Verkürzung und Verlängerung etwa doppelt so groß wie im System Blei-Thallium bei Atmosphärendruck. Das Verhältnis der Koeffizienten müßte sich mit steigendem Druck in der Richtung ändern, wie es hier gefunden wurde. Allerdings bleibt die Frage offen, warum sich die beiden Koeffizienten bei hohem Druck noch so stark unterscheiden.
R. S. BARNES und D. J. MAZEY[25] fanden, daß die Lochbildung geringer wird, wenn die Probe erst der Diffusion unter höherem Druck (etwa 200 atm) ausgesetzt war. Wenn dieser Effekt einen Einfluß auf die KIRKENDALL-Wanderung hat, sollte er sich in dieser Arbeit im unterschiedlichen Anstieg der Geraden bei Umkehr der Perioden wiederfinden lassen. Für die Verlängerung trat ein solcher Effekt nicht auf. Bei den Verkürzungen ist die Meßgenauigkeit zu gering, diese Frage zu entscheiden. Sie müßte an Systemen mit einem

größeren KIRKENDALL-Effekt geprüft werden.

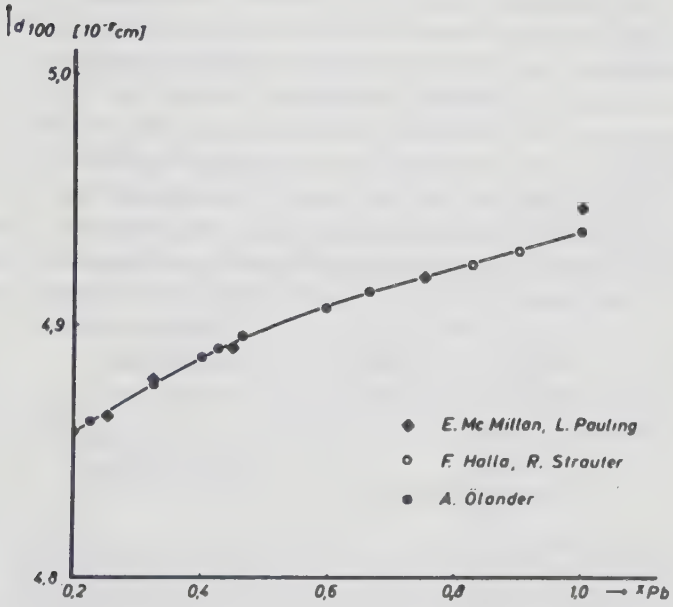

Abb. 16: Gitterkonstante im System Blei-Thallium in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

Die Längenänderungen wurden nicht in Einheiten der Gitterkonstanten gemessen. Es muß daher noch geprüft werden, wie sich die Gitterkonstante mit der Konzentration ändert. Abb. (16) zeigt die Gitterkonstante aufgetragen gegen den Molenbruch von Blei. Die Werte wurden den Arbeiten von E. MC MILLAN und L. PAULING[84], F. HALLA und R. STAUFER[79] und A. ÖLANDER[83] entnommen. In dem interessierenden Gebiet besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Molenbruch. Man entnimmt aus der

graphischen Auftragung für 20 Thallium-80 Blei 4,923 Å und für 40 Thallium-60 Blei 4,908 Å. Die Gitterkonstante ändert sich also um insgesamt 4,908/4,923 = 0,995. Sie wird mit steigender Thalliumkonzentration kleiner. Der KIRKENDALL-Effekt wird also durch diese Korrektur vergrößert. Unter der Annahme konzentrationsunabhängiger Diffusion soll sie abgeschätzt werden. Für den Bereich bis $\xi = 2\sqrt{D.t}$ (also bis zu einem Molenbruch von0,62 bzw. 0,78) ergibt sich unter der Voraussetzung, daß der Einfluß auf den Probenquerschnitt vernachlässigt werden kann und daß der Konzentrationsgradient linear ist (obere Grenze für die Abschätzung), für die relative Längenänderung 1-(4,908/4,915) = 0,0025. Die gemessene relative Längenänderung (KIRKENDALL-Verschiebung/Breite der Diffusionszone) beträgt aber

$$\frac{2\sqrt{D.t}}{a\sqrt{t}} = 0,2 \qquad \begin{matrix} D \approx 10^{-9}\ cm^2 sec^{-1} \\ a \approx 3,5.10^{-6}\ cm, sec^{-1/2} \end{matrix}$$

Durch die Konzentrationsabhängigkeit kann die Änderung der Gitterkonstanten einen größeren Effekt geben, aber er kann niemals größer als 2.0,0025 = 0,005 sein. Er kann vernachlässigt werden.

Die einzigen Ergebnisse über die Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes sind die von D. HEITKAMP[38]-[40] für das System Indium-Thallium. Er trägt die Verschiebung der Schweißnaht gegen $\sqrt{t}$ auf und findet an manchen Proben kurze Zeit nach Veränderung des Druckes keinen linearen Verlauf. Bei der hier gewählten Auftragung konnte ein entsprechender Effekt nicht gefunden werden.

Ferner gibt D. HEITKAMP an, daß die KIRKENDALL-Verschiebung unter hohem Druck gleichmäßiger erfolgte als bei Atmosphärendruck ($\Delta\xi_S^P = 0,5.10^{-4}$ cm gegen-

über 2.10^{-4} cm bei Atmosphärendruck). Da bei meinen Messungen die Wanderung bei Atmosphärendruck gleichmäßiger verlief ($_S = \pm 10^{-4}$ cm) als im System Indium-Thallium, konnte nicht entschieden werden, ob dieser Effekt auch im System Blei-Thallium auftritt.

C. Vergleich der Messungen der Selbstdiffusion und des KIRKENDALL-Effektes

Wenn sich die Wanderung der Schweißnaht allein auf die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten zurückführen ließe, müßte nach Abschn. III B und Anhang A gelten

$$(a_1^1/a_1^P)^2 = D_{Tl}^1/D_{Tl}^P = D_{Pb}^1/D_{Pb}^P$$

Der Vergleich der Tabellen II und III zeigt, daß das nicht stimmt. Man erhält z. B. für 5.10^3 atm

$$D^1/D^{5000} = 3,45 \qquad (a_1^1/a_1^{5000})^2 = 4,9$$

Der experimentell bestimmte Wert für $(a_1^1/a_1^{5000})^2$ ist um den Faktor 1,4 größer als der aus der unterschiedlichen Diffusion berechenbare. (D. HEITKAMP und K. WAGENER[38]-[42] fanden im System Indium-Thallium einen Faktor 1,7). Für $2,5.10^3$ atm beträgt er 1,2. Der Unterschied bei $5,0.10^3$ atm liegt außerhalb der Fehlergrenzen, wie aus Abb. (17) (Seite 52) hervorgeht. Nimmt man auch für die KIRKENDALL-Wanderung eine Größe V/RT an, die die Druckabhängigkeit beschreibt, so ergibt sich für 330°C $V = 15,3 \pm 1,7$ cm^3/Mol. Es ist also um 1/4 größer als das Aktivierungsvolumen für die Selbstidffusion. Interessant ist, daß es im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem V aus den Kriechversuchen an Blei übereinstimmt[103], [105], [108].

Es müssen die Annahmen geprüft werden, unter denen die

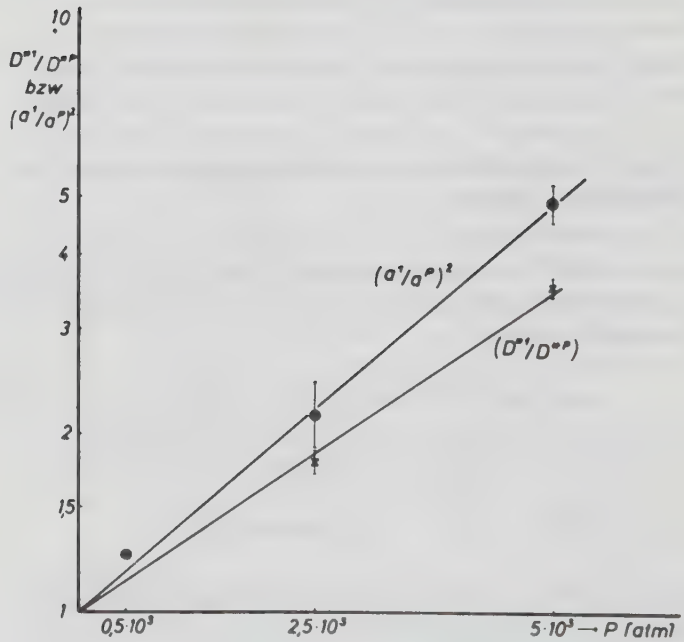

Abb. 17: Das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten bzw. der KIRKENDALL-Koeffizienten zueinander bei verschiedenen Drucken für 330°C

obige Gleichung abgeleitet wurde:
1. Gleiche und konzentrationsunabhängige Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion. Tabelle II zeigt, daß diese Voraussetzung im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt ist.
2. Der thermodynamische Faktor ist druckunabhängig (diese Annahme muß geprüft werden für den Vergleich von Verschiebung der Schweißnaht und "individuellen Diffusionskoeffizienten" (Abschn. III B)). Wie in Anhang B gezeigt wird, ist das im Rahmen der Meßge-

nauigkeit gegeben.
Damit sind alle Annahmen geprüft, die zur Beschreibung des Effektes durch Diffusion erforderlich sind. Aus ihnen läßt sich die unterschiedliche Druckabhängigkeit nicht erklären. Offenbar wirkt der Druck nicht nur über die Diffusion auf den KIRKENDALL-Effekt ein, sondern noch über weitere Mechanismen. Die wichtigste Annahme bei der Beschreibung des KIRKENDALL-Effektes durch die Diffusion ist, daß die Leerstellen im lokalen Gleichgewicht bleiben. Ob diese Annahme richtig ist, hängt im wesentlichen von der Kinetik der Gleichgewichtseinstellung ab. Leerstellen können an äußeren Oberflächen, Korngrenzen, Fremdatomen, Mikroporen und Versetzungen erzeugt oder vernichtet werden. Beim Auskondensieren könnte man zwar grundsätzlich auch an homogene Ausscheidung denken, aber F. SEITZ[31] hat gezeigt, daß dies nur eintreten kann, wenn die Leerstellenkonzentration um den Faktor 100 größer ist als der Gleichgewichtswert. Eine solche Übersättigung ist unwahrscheinlich. Man wird also im allgemeinen heterogene Ausscheidung erwarten können.
Äußere Oberflächen: Wie die Wülste und Einschnürungen zeigen, erfolgt Bildung und Ausscheidung von Leerstellen an äußeren Oberflächen. Auch im System Blei-Thallium konnten Einschnürungen bis zu 10^{-3} cm festgestellt werden, Wulstbildung dagegen blieb aus[17]. Ein erheblicher Einfluß auf die Wanderung der Schweißnaht besteht offenbar nicht; denn alle bisherigen Versuche zeigen, daß der KIRKENDALL-Effekt nicht von der Größe der äußeren Oberfläche abhängt.
Innere Oberflächen: Daß auch Korngrenzen als Leerstellenquellen dienen können, folgt aus den Versuchen von R. S. BARNES, J. B. REEDING und A. H. COTTRELL[112]. Sie stellten fest, daß sich durch Beschuß von α-Teilchen und anschließendem Erhitzen von Kupfer vorzugs-

weise an den Korngrenzen Blasen ausbildeten. Umgekehrt fanden B. H. ALEXANDER und R. W. BALUFFI[113], daß beim Sintern Leerstellen an Korngrenzen verschwinden. Einen Einfluß der Korngrenzen auf die Schweißebenenwanderung konnte bisher nicht bemerkt werden[16].

Fremdatome und Mikroporen: Sie können als Keime für Löcher dienen. So zeigen die Beobachtungen von R. RESNICK und L. SEIGLE[56], daß Fremdteilchen - wahrscheinlich Oxide - die Lochbildung in Messing in hohem Grade beschleunigen. Gut gereinigtes Material zeigte kaum Porositäten, und die relative Leerstellenübersättigung stieg von 0,05 auf 50 an. R. S. BARNES und D. J. MAZEY [25] fanden, daß die Lochbildung vor allem von Fremdatomen und Mikroporen katalysiert wird.

Wieweit die fehlende Lochbildung die Druckabhängigkeit der Schweißebenenwanderung beeinflußt, ist schon bei kleineren Drucken zu prüfen. BARNES und MAZEY finden keinen Einfluß.

Versetzungen: Neben diesen Mechanismen, die zur Bildung und Vernichtung von Löchern führen, ist auch ein Ausscheiden und Bilden von Leerstellen an Versetzungen möglich, an ihren Sprungstellen wenigstens. Das zeigt sich z. B. daran, daß Zwischengitteratome von Kupfer in Germanium[14], [30] oder von Gold in Silizium[29] in der Umgebung von Versetzungen auf normale Gitterplätze gebracht werden können. Auch das Auftreten von "Riffeln" an der Probenoberfläche beim KIRKENDALL-Effekt konnte von R. S. BARNES [36] im System Kupfer-Nickel und von V. RUTH[16] in Silber-Gold mit "Klettern" von Versetzungen in $\{110\}$ -Ebenen gedeutet werden.

Welcher dieser Mechanismen die Leerstellenbildung und -vernichtung bestimmt, ist offenbar vom System, der Temperatur und dem Druck abhängig. Die Untersuchungen von BARNES, REEDING und COTTRELL lassen z. B. auf einen

starken Einfluß der Korngrenzen auf die Vernichtung der Leerstellen schließen. Die Versetzungen waren für die Ausbildung der Blasen ohne Bedeutung. Die Beobachtungen von RESNICK und SEIGLE wiederum ergeben eine geringe Einwirkung von Korngrenzen und Versetzungen auf die Lochbildung, dafür einen starken Einfluß der Fremdatome. Aus den Versuchen von BARNES und MAZEY folgt ein starker Einfluß der Mikroporen und Fremdatome. Offenbar werden also bei Atmosphärendruck die Leerstellen im wesentlichen von Mikroporen, Fremdatomen und Korngrenzen vernichtet. R. S. BARNES und V. RUTH schließen aus ihren Versuchen, daß die Leerstellen auf der einen Seite der Grenzfläche durch "Klettern" der Versetzungen gebildet und auf der anderen Seite durch Lochbildung und "Klettern" vernichtet werden. Wie Rechnungen von H. G. VAN BUEREN[116] zeigen, sollte die Dichte der Versetzungssprungstellen zur Erzeugung und Vernichtung von Leerstellen ausreichen. Offenbar erfolgt aber das Einfangen und Abgeben nicht schnell genug. Wie Untersuchungen an Kupfer und Aluminium zeigen, ist die Vernichtungs- und Bildungsgeschwindigkeit von Leerstellen an Versetzungen stark vom Material abhängig. In Aluminium werden die Leerstellen leichter eingefangen als in Kupfer. Grundsätzlich scheinen auch Verunreinigungen die Wechselwirkung zwischen Leerstellen und Versetzungen zu vermindern.

R. W. BALUFFI und L. SEIGLE[35] weisen darauf hin, daß eine Übersättigung von Leerstellen zur Ausbildung von Spannungen in der Diffusionszone führt, die Porenbildung an Korngrenzen und Rißbildung verursacht. Andererseits wird das Wachsen von Kristalliten auf der Seite der langsamer diffundierenden Komponente ebenfalls Spannungen erzeugen, die Korngrenzfließen bzw. plastisches Fließen hervorrufen.

Vor allem drei Einflüsse werden also für die Einstel-

lung des Leerstellengleichgewichts entscheidend sein: 1. Lochbildung, 2. Korngrenzfließen und plastischer Fluß, 3. "Klettern" von Versetzungen.
Der Einfluß des Druckes auf den KIRKENDALL-Effekt, der von der verhinderten Lochbildung herrührt, ist in diesem System offenbar gering, wie in Abschn. V B erläutert wurde. Zusätzlich wurden noch Untersuchungen bei 500 atm vorgenommen. Wie Abb. (17) zeigt, liegt der zugehörige Wert innerhalb der Fehlergrenzen auf der Geraden.
Wieweit sich das plastische Fließen und Korngrenzfließen auf die Druckabhängigkeit auswirken, kann nicht entschieden werden. Nach den Untersuchungen von V. RUTH[16] ist es fraglich, ob das plastische Fließen überhaupt einen großen Einfluß auf die KIRKENDALL-Wanderung hat. Falls dieser Effekt aber von Bedeutung ist, sollte unter Druck eine Hemmung auftreten, die sich in der gewünschten Richtung auswirken würde.
Über den Einfluß des Druckes auf das "Klettern" von Versetzungen läßt sich ebenfalls wenig aussagen. Eine Druckabhängigkeit muß natürlich auf die Einwirkung auf die Dichte der Versetzungssprungstellen und die Geschwindigkeit des "Kletterns" zurückgeführt werden. Nach J. LOTHE[13] ergibt sich für das durch die Diffusion bestimmte "Klettern" (Leerstellenkonzentration nur wenig größer als die Gleichgewichtskonzentration) gleiche oder etwas höhere "Aktivierungsenergie" als für die Selbstdiffusion. Entsprechendes sollte auch für das "Aktivierungsvolumen" gelten.
Man kann aus der Druckabhängigkeit des Hochtemperaturkriechens im stationären Fall (Temperatur größer als die halbe Schmelztemperatur in ^{o}K, Kriechgeschwindigkeit konstant) Schlüsse auf den Einfluß ziehen, den der Druck auf diesen Mechanismus der Leerstellen-

erzeugung und -vernichtung hat. In diesem Temperaturbereich wird das Kriechen so erklärt: Es werden Leerstellen an Versetzungen durch "Klettern" erzeugt und vernichtet und durch Diffusion transportiert. Messungen an Blei [103], [105], [108], Zinn[94], Zink[106] und weißem Phosphor [107] bestätigen die Vermutung, daß ΔV gleich oder etwas größer ist als der zugehörige Wert für die Selbstdiffusion.
In Tabelle IV sind die Werte für die Selbstdiffusion und das Kriechen in Blei zusammengestellt.

Tabelle IV: Werte für die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion und das Kriechen in Blei

Art der Messung	Temperatur (°C)	Druck (atm)	V (cm^3/Mol)	Literatur
Diffusion	301	bis 10^4	13,0±1,0	(50)
	253	bis 10^4	15,4±1,7	(50)
	497	bis 10^4	13,0	(67),(101)
	205	bis 10^4	10,4	(67),(101)
Kriechen	70	bis 10^3	15,0±1,0	(103),(105)
	0 bis 57	bis 2.10^4	12,5±3,0	(108)

Wie man aus der Tabelle ersieht, streuen die Messungen sehr stark. Allerdings kann man den Wert für die Selbstdiffusion bei 253°C aus den Betrachtungen ausschließen.

Er würde eine Vergrößerung des "Aktivierungsvolumens" mit abnehmender Temperatur ergeben. Nach den bisherigen Vorstellungen kann aber ΔV mit abnehmender Temperatur höchstens kleiner werden. Damit ist der Wert von 205°C für die Selbstdiffusion wahrscheinlich besser zum Vergleich geeignet. Vergleicht man diesen Wert mit dem für das Hochtemperaturkriechen bei 70°C, so stellt man fest, daß die Abweichung dieser beiden Werte voneinander ungefähr so groß ist wie die Abweichung des KIRKENDALL-Effektes von der Selbstdiffusion. Die Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes, die über die Selbstdiffusion hinausgeht, kommt also offenbar durch den Einfluß des Druckes auf das Vernichten und Bilden von Leerstellen an Versetzungen zustande. Damit ist aber eine Beschreibung der Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes auf der Grundlage des lokalen Leerstellengleichgewichts nicht möglich.

VI. Anhang

A. Diskussion der Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes, die sich aus den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten ergeben würde

Da eine vollständige Beschreibung des KIRKENDALL-Effektes heute noch nicht möglich ist, muß zunächst diskutiert werden, welche Druckabhängigkeit sich aus den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten für die Wanderung der Schweißnaht ergeben sollte. Die in der Arbeit von D. HEITKAMP[38] angegebene Gleichung zur Verknüpfung der Druckabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten und des KIRKENDALL-Koeffizienten leitet er aus der Diffusionsgleichung für konzentrationsunabhängige Diffusion her. Hier soll darum nochmals diskutiert werden, welcher Einfluß des Druckes auf die Schweißebenenwanderung zu erwarten ist, wenn man annimmt, daß nur die Diffusion diesen Vorgang beeinflußt. Es sei hier darauf hingewiesen, daß man eine analoge Diskussion der Temperaturabhängigkeit in der Arbeit von C. DA SILVA und F. MEHL[5] findet.

Das zweite FICKsche Gesetz mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten D_C ("chemischer Diffusionskoeffizient")

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(D_C \frac{\partial x_A}{\partial \xi}\right)$$

läßt sich nach BOLTZMANN[75] mit folgendem Ansatz lösen

$$x_A = x_{A2} - (x_{A2} - x_{A1}) \frac{\int_{\eta}^{\infty} \left[\frac{d\eta'}{D_C} \cdot \exp\left(-\int_0^{\eta'} \frac{\eta''}{2D_C} d\eta''\right)\right]}{\int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d\eta'}{D_C} \cdot \exp\left(-\int_0^{\eta'} \frac{\eta''}{2D_C} d\eta''\right)\right]} \qquad (A.1)$$

Dabei sind:

x_i: Molenbruch der Komponente i an Ort ξ zur Zeit t

$x_i = x_{i0}$ für $\xi = -\infty$

$\xi = \xi / \sqrt{t}$ und

$x_i = x_{i1}$ für $\xi = +\infty$

Nach J. C. KIRKALDY[76] und J. SEYBOLT[77], [78] ist diese Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes eindeutig, wenn man annimmt, daß zu jedem Zeitpunkt gilt $x_{i0} \leq x_i \leq x_{i1}$.

Gl. (A.1) liefert für $\xi = \xi / \sqrt{t} = \text{konst.}$, daß x_i = konst. ist. Speziell gilt für $\xi = 0$ (MATANO-Ebene) x_{i0} = konst. Alle Ebenen, für die bezüglich der sog. MATANO-Ebene gilt $\xi \sim t$, haben während des gesamten Diffusionsvorganges konstante Konzentration. Die Schweißnaht ist in dieser Näherung eine Ebene, [illegible] [79].

Will man den Verlauf der Konzentrations-Orts-Kurve zu irgendeinem Zeitpunkt berechnen, muß man die Konzentrationsabhängigkeit des "chemischen Diffusionskoeffizienten" kennen. Systeme, die "chemische Diffusionskoeffizienten" besitzen, deren Konzentrationsabhängigkeit verschieden ist, werden in allgemeinen zu einem bestimmten Zeitpunkt Konzentrations-Orts-Kurven besitzen, die nicht einfach ineinander zu transformieren sind. Einfach wird die Transformation aber für den Fall, daß sich die beiden "chemischen Diffusionskoeffizienten" im gesamten Konzentrationsbereich nur um einen konstanten Faktor K unterscheiden. Wenn also gilt

$$\tilde{D}_2 = K \cdot \tilde{D}_1 \qquad (A.2)$$

Dabei soll K nicht von $\xi / \sqrt{t}$ bzw. der Konzentration abhängen. Dann gilt

$$X_A'(\eta') = X_{A2} - (X_{A2} - X_{A1}) \frac{\int_0^{\infty} \left[\frac{d\eta_1'}{D_c'} \exp\left(-\int_0^{\eta_1'} \frac{\eta_2'}{2D_c'} d\eta_2' \right) \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d\eta_1'}{D_c'} \exp\left(-\int_0^{\eta_1'} \frac{\eta_2'}{2D_c'} d\eta_2' \right) \right]}$$

$$= X_{A2} - (X_{A2} - X_{A1}) \frac{\int_0^{\infty} \left[\frac{d\eta_1}{D_c} \exp\left(-\int_0^{\eta_1} \frac{\eta_2}{2D_c} d\eta_2 \right) \right]}{\int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{d\eta_1}{D_c} \exp\left(-\int_0^{\eta_1} \frac{\eta_2}{2D_c} d\eta_2 \right) \right]}$$

$$= X_A(\eta)$$

Dabei ist

$$\eta' = \xi'/\sqrt{t'} = \eta\sqrt{K} = (\xi/\sqrt{t}) \cdot \sqrt{K} \qquad (A.3)$$

Unter diesen Umständen ist der Molenbruch x_A am Ort ξ gleich dem Molenbruch x_A' am Ort $\xi'/\sqrt{K}$, wenn $t = t'$. Die Konzentrations-Orts-Kurven gehen also ineinander über, wenn man die Orts-Koordinaten im gestrichenen System durch $\sqrt{K}$ dividiert. Man kann diesen Zusammenhang aber auch so deuten: Die Konzentrations-Orts-Kurven stimmen überein, wenn die Diffusion im gestrichenen System in der Zeit t' und im ungestrichenen System in der Zeit $t = t' \cdot K$ erfolgte. Es ergibt sich

die Zeittransformation

$$t = t' K$$

$$D_C . t = t' . D'_C \qquad (A.4)$$

Insbesondere gilt für $\xi = 0$, daß $x_{AO} = x'_{AO}$ ist; somit bleibt der Nullpunkt von der Transformation unberührt.

In den vorliegenden Experimenten werden die Konzentrations-Orts-Kurven durch die Veränderung eines äußeren Parameters abgewandelt. Die Ergebnisse der Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion zeigen (s. Abschn. V A), daß

$$D^{*P}_{Pb}/D^{*1}_{Pb} = D^{*P}_{Tl}/D^{*1}_{Tl} = \text{konst.}$$

D^{*P}: Selbstdiffusionskoeffizient beim Druck P für ^{210}Pb bzw. ^{204}Tl

D^{*1}: Selbstdiffusionskoeffizient bei Atmosphärendruck

Das heißt: Die Verhältnisse der Selbstdiffusionskoeffizienten beim Druck P und bei Atmosphärendruck sind für beide Komponenten gleich und konzentrationsunabhängig.

Da aber nach den Ausführungen des Abschnittes III A diese Diffusionskoeffizienten ein Maß für die Beweglichkeit der Atome sind, bedeutet diese Beziehung, daß die Beweglichkeit der beiden Komponenten im betrachteten Konzentrationsbereich bei Druckanwendung um den gleichen Betrag vermindert wird. Die Konzentrations-Orts-Kurven behalten also ihre Form, d. h. Gl. (A. 2) ist erfüllt.
Für die Wanderung der Schweißnaht bedeutet diese Bedingung, daß die Verschiebung bezüglich der gleichen raumfesten Ebene erfolgt, gleichgültig, bei welchem Druck die Messungen ausgeführt werden. Man kann also schreiben:

Verschiebung der Schweißnaht bei Atmosphärendruck

$$\xi_S^1 = a^1\sqrt{t}$$

Verschiebung beim Druck P

$$\xi_S^P = a^P\sqrt{t}$$

Unter Benutzung der Gl.(A.3) erhält man also

$$(a^P/a^1)^2 = K = (D_C^P/D_C^1) = (D_{Tl}^{*P}/D_{Tl}^{*1}) = (D_{Pb}^{*P}/D_{Pb}^{*1})$$

In der Literatur wird allerdings im allgemeinen für die Beschreibung der Diffusion in einem Konzentrationsgefälle der Ausdruck

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{\partial \log f_A}{\partial \log x_A}\right)$$

verwendet, der sich aus der Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf die Diffusion ergibt, wenn man annimmt, daß die Diffusion nur vom eigenen Konzentrationsgradienten abhängt. Die im Anhang B gegebene Abschätzung zeigt aber, daß der Einfluß des Druckes auf den "thermodynamischen Faktor" $\left(1 + \frac{\partial \log f_A}{\partial \log x_A}\right)$ in dem System Blei-Thallium vernachlässigbar ist.

B. Druckabhängigkeit des thermodynamischen Faktors

Da zur Beschreibung der Beweglichkeit der Atome bei der Diffusion in einem Konzentrationsgefälle häufig die "individuellen Diffusionskoeffizienten" benutzt werden, soll hier die Druckabhängigkeit des thermodynamischen Faktors untersucht werden; denn durch ihn unterscheiden sie sich von den Selbstdiffusionskoeffizienten (siehe Abschnitt III B):
Es liegen keine experimentellen Daten für die Druckabhängigkeit des thermodynamischen Faktors vor. Darum soll der Einfluß des Druckes abgeschätzt werden. Dabei werden Werte für die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von Thallium in Legierungen aus Blei und Thallium von A. ÖLANDER[83] und des Molvolumens der Mischung von O. KUBASCHEWSKI und I. A. CATTERALL[104] verwendet.
Aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen folgt:

$$\frac{\left(1 + \frac{\partial \log f_{Tl}}{\partial \log x_{Tl}}\right)_P}{\left(1 + \frac{\partial \log f_{Tl}}{\partial \log x_{Tl}}\right)_1} = 1 + \frac{x_{Tl}}{RT} \frac{\int_1^P \frac{\partial V_{Tl}}{\partial x_{Tl}} dP}{\left(1 + \frac{\partial \log f_{Tl}}{\partial \log x_{Tl}}\right)_1} \qquad (B.1)$$

Die Indices hinter den Klammern geben die Drucke an.
f_{Tl}: Aktivitätskoeffizient des Thalliums in Blei-Thallium
x_{Tl}: Molenbruch des Thalliums
V_{Tl}: Partielles molares Volumen des Thalliums

Über die Druckabhängigkeit von $(\partial V_{Tl}/\partial x_{Tl})_T$ ist nichts bekannt. Dieser Ausdruck soll hier als druckunabhängig angenommen werden.
Außerdem wird die Beziehung verwendet

$$\frac{\partial V_{Tl}}{\partial x_{Tl}} = (1-x_{Tl}) \frac{\partial^2 \bar{V}_M}{\partial x_{Tl}^2}$$

$\bar{V}_M = x_{Tl} V_{Tl} + x_{Pb} V_{Pb}$: Molvolumen der Mischung

Für das Molvolumen der Mischung kann man im interessierenden Konzentrationsbereich schreiben:

$$\overline{V}_M = x_{Tl} V^{\bullet}_{Tl} + x_{Pb} V^{\bullet}_{Pb} - 0{,}005 x_{Tl}(x_{Tl} V^{\bullet}_{Tl} + x_{Pb} V^{\bullet}_{Pb})$$

$V^{\bullet}_{Tl}$, $V^{\bullet}_{Pb}$: Molvolumen der reinen Stoffe

$V^{\bullet}_{Tl} - V^{\bullet}_{Pb}$ sei temperaturunabhängig, also gleich $17{,}25 - 18{,}2 = -0{,}95$ cm^3/Mol. Aus Abb. (18) geht hervor, daß $\left(\frac{\partial \log f_{Tl}}{\partial \log x_{Tl}}\right)_1$ für 20 Thallium-80 Blei am kleinsten wird. $x_{Tl}(1 - x_{Tl})$ ist für 40 Thallium-60 Blei am größten. Darum werden diese beiden Werte zur Abschätzung benutzt. Setzt man diese Werte in die Gleichung (B.1) ein, so ergibt sich für das Verhältnis der thermodynamischen Faktoren bei 5.10^3 atm und bei 1 atm (T = 330°C) die Größe $1 + 4.10^{-4}$. Seine Druckabhängigkeit kann vernachlässigt werden.

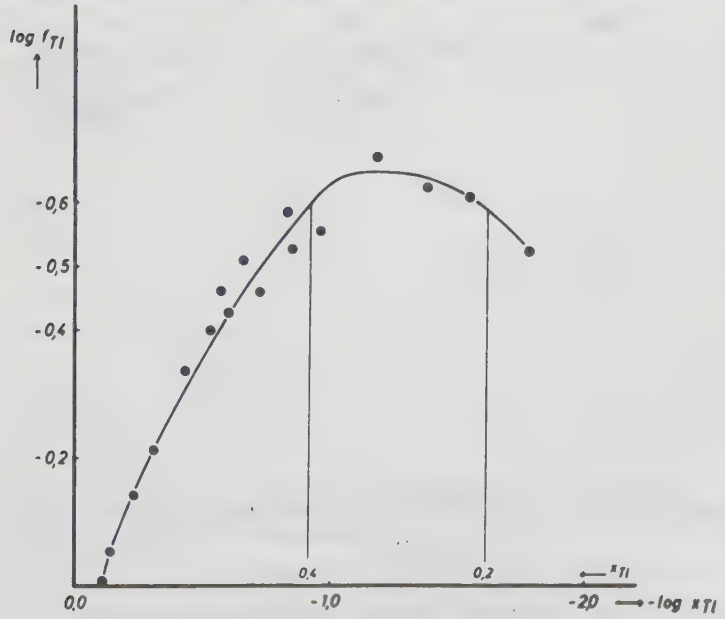

Abb. 18: Aktivitätskoeffizient von Thallium gegen Molenbruch

C. Abschätzung des Einflusses der endlichen Schichtdicke auf die Diffusionsmessungen

Nimmt man an, daß die aufgebrachte Schicht eine endliche Höhe b hat, so ergibt sich für die Konzentration $c(\xi, t)$ an der Stelle ξ nach der Zeit t

$$c(\xi, t) = c_0 \left\{ \phi\left(\frac{b - \xi}{2\sqrt{Dt}}\right) + \phi\left(\frac{b + \xi}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\}$$

$\phi(z)$: GAUSSsches Fehlerintegral

Die Aktivität A an der Oberfläche der Probe nach der Zeit t beträgt dann (μ = konst.)

$$A(t) = \int_0^\infty c(\xi, t) \cdot \exp(-\mu\xi)\, d\xi =$$

$$\frac{A_0}{\mu\sqrt{\pi}} \left\{ 2 \int_0^{\frac{b}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz + e^{\mu^2 Dt} \left[e^{b\mu} \int_{\mu\sqrt{Dt} + \frac{b}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz - e^{-b\mu} \int_{\mu\sqrt{Dt} - \frac{b}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz \right] \right\}$$

A_0: Aufgebrachte Aktivität

$$A(0) = \frac{A_0}{b\mu}\left(1 - e^{-b\mu}\right)$$

$$\frac{A(t)}{A(0)} =$$

$$\frac{\phi\left(\frac{b}{2\sqrt{Dt}}\right) + \frac{1}{2}\exp(\mu^2 Dt)\left[\exp(b\mu)\left(1 - \phi\left(\mu\sqrt{Dt} + \frac{b}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) - \exp(-b\mu)\left(1 - \phi\left(\mu\sqrt{Dt} - \frac{b}{2\sqrt{Dt}}\right)\right)\right]}{1 - \exp(-b\mu)}$$

Kann man die Selbstabsorption zur Zeit t = 0 vernachlässigen, also $A(0) = A_0$ oder $1 - \exp(-\mu b) = \mu b$ setzen,

so ergibt sich für $b \ll \sqrt{Dt}$ und mit $\exp(\mu b) \approx 1 + \mu b$

$$A(t)/A(0) = \exp(\mu^2 Dt)\left[1 - \phi(\mu\sqrt{Dt})\right]$$

Wertet man für alle Zeiten nach diesem Grenzgesetz für große Zeiten aus, so erhält man für $\sqrt{Dt}$ gegen $\sqrt{t}$ den in Abb. (19) dargestellten Verlauf. Man darf also bei der Auswertung die Zeiten $t \lesssim b^2/D$ nicht berücksichtigen. Findet man, daß die gemessenen Punkte auf einer Geraden liegen, so gibt deren Steigung den gesuchten Diffusionskoeffizienten. Man befindet sich also im obigen Grenzfall.

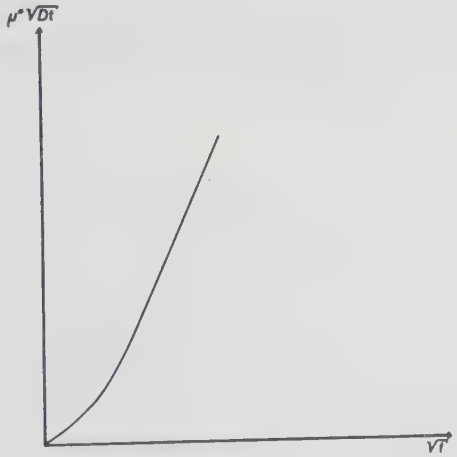

Abb. 19: Schematischer Verlauf von $\mu\sqrt{Dt}$ gegen $\sqrt{t}$ bei endlicher Schichtdicke, wenn die Auswertung nach dem Grenzgesetz für große Zeiten erfolgt

Kann man die Selbstabsorption nicht vernachlässigen, wird die Auswertung schwieriger. Man erhält dann für $b \ll \sqrt{Dt}$

$$A(t)/A(0) = \frac{b\mu}{1-\exp(-\mu b)} \exp(\mu^2 Dt)\left[1-\phi(\mu\sqrt{Dt})\right]$$

Man muß jetzt zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten die Schichtdicke kennen. Dann kann man nach den beiden von L. RUOFF[93] vorgeschlagenen Verfahren auswerten. Bei den hier vorliegenden Versuchen ist $\mu < 300\ cm^{-1}$ und $b < 10^{-5}$ cm. Man erhält also für den Einfluß der Selbstabsorption

$$\frac{b\mu}{1 - \exp(-\mu b)} = \frac{3.10^{-3}}{1 - \exp(3.10^{-3})} \approx 1$$

Diese Korrektur braucht nicht angebracht zu werden. Man erhält die wahren Diffusionskoeffizienten, wenn $\mu^2 Dt$ gegen t Geraden ergibt.

D. Abschätzung der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen ^{210}Pb und ^{210}Bi

Zur Untersuchung der Selbstdiffusion von ^{210}Pb in den Legierungen aus Blei und Thallium mußte das ^{210}Bi verwendet werden. Die Benutzung dieser Strahlung bedeutet aber, daß die Aktivitätsmessungen erst ausgeführt werden konnten, wenn sich radioaktives Gleichgewicht zwischen ^{210}Pb und ^{210}Bi eingestellt hatte. Die Strahlung, die durch das Diffundieren der aufgebrachten Wismutatome gemessen wird, muß vernachlässigbar sein.
Die Diffusion sei eine Zeit t_1 erfolgt. Danach ist die zeitliche Änderung der Wismutkonzentration in jedem Volumenelement gegeben durch

$$(\partial c_{Bi}/\partial t) = -\lambda_{Bi} c_{Bi} + \lambda_{Pb} c_{Pb}$$

λ: Zerfallskonstante

Im Gleichgewicht gilt

$$c_{Bi}^{Gl} = (\lambda_{Pb}/\lambda_{Bi}) c_{Pb}^{Gl}$$

Für die zeitliche Änderung der Wismutkonzentration ergibt sich nach der Zeit τ

$$c_{Bi}(\tau) = \frac{\lambda_{Pb} c_{Pb}(t_1)}{\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb}} \left[e^{-\lambda_{Pb}\tau} - e^{-\lambda_{Bi}\tau} \right] + c_{Bi}(t_1) . e^{-\lambda_{Bi}\tau}$$

Dabei sind $c_{Bi}(t_1)$ und $c_{Pb}(t_1)$ die Konzentrationen der Wismut- bzw. Bleiatome in jedem Volumenelement nach Beendigung der Diffusion (zur Zeit $t = t_1$).

Nimmt man an, daß die Wismutatome nur durch Diffusion an die Stelle gelangt sind, dann ergibt sich:

$$A_{Bi}(t) = \frac{\lambda_{Pb} \cdot A_{Pb}(0)}{\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb}} \left[e^{-\lambda_{Pb}\tau} - e^{-\lambda_{Bi}\tau} \right] \frac{1}{\sqrt{\pi D_{Pb} t_1}} e^{-f^2/4 D_{Pb} t_1} + A_{Bi}(0)\, e^{-\lambda_{Bi}\tau} \frac{1}{\sqrt{\pi D_{Bi} t_1}} e^{-f^2/4 D_{Bi} t_1}$$

$$t = t_1 + \tau$$

Dabei sind $A_{Pb}(0)$ und $A_{Bi}(0)$ die pro Flächeneinheit auf der Probenoberfläche befindlichen Mengen von Blei bzw. Wismut zur Zeit t = 0 (also vor Beginn der Diffusion). Die an der Oberfläche gemessene Aktivität zur Zeit t beträgt dann

$$A(t) = \int_0^\infty A_{Bi}(t,f) \cdot \exp(-\mu f)\, df =$$

$$\frac{\lambda_{Pb} A_{Bi}(0)}{\lambda_{Bi} - \lambda_{Pb}} \left(e^{-\lambda_{Pb}\tau} - e^{-\lambda_{Bi}\tau}\right) e^{\mu^2 D_{Pb} t_1} \left(1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Pb} t_1})\right) + A_{Bi}(0)\, e^{-\lambda_{Bi}\tau}\, e^{\mu^2 D_{Bi} t_1} \left(1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Bi} t_1})\right)$$

Nimmt man an, daß vor Beginn der Diffusion radioaktives Gleichgewicht vorlag, so gilt $A_{Pb}(0) = A_{Bi}(0) \cdot \lambda_{Bi}/\lambda_{Pb}$. Ferner gilt $\lambda_{Pb} \ll \lambda_{Bi}$. (Die Halbwertszeit des Bleis ist viel größer als die des Wismuts.) Daraus folgt $\exp(-\lambda_{Pb}\tau) \ll \exp(-\lambda_{Bi}\tau)$. Damit ergibt sich

$$A(t)/A(0) =$$

$$\left(1 - e^{-\lambda_{Bi}\tau}\right) e^{\mu^2 D_{Pb} t_1} \left[1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Pb} t_1})\right] + e^{-\lambda_{Bi}\tau}\, e^{\mu^2 D_{Bi} t_1} \left[1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Bi} t_1})\right]$$

$A(0) = A_{Pb}(0)$ = aufgebrachte Menge Blei
Im Gleichgewicht ist

$$A^{Gl}/A(0) = \exp(\mu^2 D_{Pb} t_1)\left[1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Pb} t_1})\right]$$

Man erhält als Abweichung vom Gleichgewicht

$$A(t)/A^{Gl} = 1 - \exp(-\lambda_{Bi}\tau) + \exp(-\lambda_{Bi}\tau)\, \frac{\exp(\mu^2 D_{Bi} t_1)\left[1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Bi} t_1})\right]}{\exp(\mu^2 D_{Pb} t_1)\left[1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Pb} t_1})\right]}$$

Da $D_{Bi} > D_{Pb}$ ist, folgt

$$0 < K = \frac{\exp(\mu^2 D_{Bi} t_1)(1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Bi} t_1})}{\exp(\mu^2 D_{Pb} t_1)(1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Pb} t_1})} < 1$$

$$A(t)/A^{Gl} = 1 - (1 - K)\exp(-\lambda_{Bi}\tau)$$

$$1 - \exp(-\lambda_{Bi}\tau) < A(t)/A^{Gl} < 1$$

Man kann folglich $1 - \exp(-\lambda_{Bi}\tau)$ als Abschätzung für die Abweichung vom Gleichgewicht benutzen. Es wurde 40 Tage (das sind 8 Halbwertszeiten des Wismuts) gewartet. Für die Abweichung vom Gleichgewichtswert ergibt sich dann als untere Grenze $1 - 2^{-8}$. Sie ist also kleiner als 0,4 Prozent.
Setzt man die Diffusionsmessungen fort und nimmt an, daß sich das Gleichgewicht nach der ersten Messung eingestellt hatte, so ist das Wismut an seinen Platz in der Zeit $t_1' = (D_{Pb}/D_{Bi})t_1$ gelangt. Man erhält also für die Gesamteindringtiefe für Wismut nach der Zeit t_2: $(D_{Bi}t)_{t=t_2} = D_{Pb}t_1 + D_{Bi}(t_2 - t_1)$ und für Blei $D_{Pb}t_2 = D_{Pb}(t_1 + (t_2 - t_1))$. Für $D_{Pb} < D_{Bi}$ folgt

$$\frac{(D_{Bi}t)_{t=t_2}}{(D_{Pb}t)_{t=t_2}} = \frac{D_{Pb}t_1 + D_{Bi}(t_2-t_1)}{D_{Pb}t_1 + D_{Pb}(t_2-t_1)} > 1$$

Das heißt, es gilt weiterhin $0 < K < 1$. Damit bleibt als untere Grenze der Abweichung vom Gleichgewicht der Ausdruck $1 - \exp(-\lambda_{Bi}\tau)$ bestehen.
Bisher wurde immer angenommen, daß die Diffusionszeit gegen die Halbwertszeit des Wismuts vernachlässigbar ist. Wenn das nicht der Fall ist, und wenn man annimmt, daß die Diffusion und der radioaktive Zerfall unabhängig voneinander erfolgen, so tritt vor den Ausdruck $\exp(\mu^2 D_{Bi})\left[1 - \phi(\mu\sqrt{D_{Bi}t_1'})\right]$ immer ein Faktor kleiner 1. Damit bleibt $0 < K < 1$. Die Abschätzung bleibt auch jetzt gültig. Vorausgesetzt ist in diesen Betrachtungen, daß die Zahl der während der Diffusionszeit zerfallenden Bleiatome vernachlässigbar bleibt. Das ist aber wegen der langen Halbwertszeit des Bleis (19 Jahre) erfüllt.

1. CRANK, J.
Discussions Faraday Soc. 23, 99 (1957)
2. HUNTINGTON, H. B., SEITZ, F.
Phys. Rev. 61, 315 (1942)
3. LE CLAIRE, A. D.
Progr. Metal Phys. 1, 346 (1949)
4. ZENER, C.
Acta Cryst. 3, 346 (1950)
5. DA SILVA, C., MEHL, R. F.
Trans AIME 191, 154 (1951)
6. FARA, H., BALUFFI, R. W.
J. Appl. Phys. 30, 325 (1959)
7. SEITZ, F.
Phase Transformations in Solids 77 ff.
John Wiley & Sons, Inc., N. Y. (1951)
8. KRISEMENT, O.
Phys. Kondens. Materie 1, 326 (1963)
9. MANNING, J. R.
Phys. Rev. Letters 1, 365 (1958)
10. RESING, H. A., NACHTRIEB, N. H.
J. Phys. and Chem. Solids 21, 40 (1961)
11. NACHTRIEB, N. H., PETIT, J., WEHRENBERG, J.
J. Chem. Phys. 26, 106 (1957)
12. DARKEN, L. S.
Trans. AIME 175, 184 (1948)
13. LOTHE, J.
J. Appl. Phys. 31, 1077 (1960)
14. TWEET, A. G.
J. Appl. Phys. 29, 1510 (1958)
15. KIRKENDALL, E. O., SMIGELSKAS, A. D.
Trans. AIME 171, 130 (1947)
16. RUTH, V.
Dissertation, Göttingen (1961)

17. ROY, K.
Diplomarbeit, Göttingen (1961)
18. SEITZ, F.
Phys. Rev. 74, 1513 (1948)
19. BARDEEN, J.
Phys. Rev. 76, 1403 (1949)
20. HUNTINGTON, H. B.
Phys. Rev. 61, 325 (1942)
21. SEITZ, F.
Acta Cryst. 3, 355 (1950)
22. BARDEEN, J., HERRING, C.
Imperfections in Nearly Perfect Crystals 261 ff.
J. Wiley & Sons, Inc., N. Y. (1952)
23. BARNES, R. S.
Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B 65, 512 (1952)
24. BARNES, R. S.
Phil. Mag. (7) 43, 1221 (1952)
25. BARNES, R. S., MAZEY, D. J.
Acta Met. 6, 1 (1958)
26. HEUMANN, T., KOTTMANN, A.
Z. Metallk. 44, 139 (1953)
27. BÜCKLE, H., BLIN, J.
J. Inst. Metals 80, 385 (1951/52)
28. RUTH, V.
Z. Physik. Chemie NF 20, 313 (1959)
29. DASH, W. C.
J. Appl. Phys. 31, 2275 (1960)
30. FULLER, C. S., DITZENBERGER, J. A.
J. Appl. Phys. 28, 40 (1957)
31. SEITZ, F.
Acta Met. 1, 355 (1953)
32. SEITZ, F.
J. Phys. Soc. Japan 10, 679 (1955)
33. BRINKMANN, J. A.
Acta Met. 3, 140 (1955)

34. BALUFFI, R. W.
Acta Met. 2, 194 (1954)
35. BALUFFI, R. W., SEIGLE, L.
Acta Met. 5, 449 (1957)
36. BARNES, R. S.
Defects in Crystalline Solids 359 ff.
Physical Society, London (1955)
37. JOST, W.
Diffusion, Dr. D. Steinkopff, Darmstadt (1957)
38. HEITKAMP, D.
Dissertation, Göttingen (1959)
39. HEITKAMP, D., JOST, W., WAGENER, K.
Z. Physik. Chemie NF 19, 121 (1959)
40. HEITKAMP, D.
Z. Physik. Chemie NF 21, 82 (1959)
41. WAGENER, K.
Z. Physik. Chemie NF 21, 152 (1959)
42. WAGENER, K.
Dissertation, Göttingen (1959)
43. LE CLAIRE, A. D.
Progr. Metal Phys. 4, 265 (1953)
44. JOST, W., NEHLEP, G.
Z. Physik. Chemie B 34, 348 (1936)
45. JOST, W., MENNENÖH, S.
Z. Physik. Chemie 196, 188 (1950)
46. JOST, W.
Z. Physik. Chemie A 169, 129 (1934)
47. JOST, W., NEHLEP, G.
Z. Physik. Chemie B 32, 1 (1936)
48. MENNENÖH, S.
Z. Elektrochem. 54, 433 (1950)
49. NACHTRIEB, N. H., WEIL, J. A., CATALANO, E.,
LAWSON, A. W.
J. Chem. Phys. 20, 1189 (1952)

50. NACHTRIEB, N. H., RESING, H. A., RICE, S. A.
J. Chem. Phys. 31, 135 (1959)
51. TOMIZUKA, C. T., LOWELL, R. C., LAWSON, A. W.
Bull. Am. Phys. Soc. II 5, 181 (1960)
52. TICHELAAR, G. W., LAZARUS, D.
Phys. Rev. 113, 438 (1959)
53. TICHELAAR, G. W., COLEMAN, R. V., LAZARUS, D.
Phys. Rev. 121, 748 (1961)
54. GLASSTONE, S., LAIDLER, K. J., EYRING, H.
Theory of Rate Processes, Mc Graw Hill, N. Y. (1941)
55. VINEYARD, G. A.
J. Phys. and Chem. Solids 3, 121 (1957)
56. RESNICK, R., SEIGLE, L.
J. Metals 9, 87 (1957)
57. RICE, S. A.
Phys. Rev. 112, 804 (1958)
58. WIGNER, E. P.
Phys. Rev. 40, 740 (1932)
59. PRIGOGINE, J., BAK, T. A.
J. Chem. Phys. 31, 1360 (1959)
60. MULLER, J. G.
Phys. Rev. 121, 1649 (1961)
61. KIKUCHI, R.
Ann. Phys. N. Y. 11, 306 (1960)
62. RICE, S. A., NACHTRIEB, N. H.
J. Chem. Phys. 31, 139 (1959)
63. KEYES, R. W.
Solids under Pressure,71 ff.
Mc Graw Hill, N. Y. (1963)
64. NACHTRIEB, N. H., COSTON, C.
J. Phys. Chem. 68, 2219 (1964)
65. TEWORDT, L.
Phys. Rev. 109, 61 (1958)
66. SEITH, W.
Diffusion in Metallen, Springer-Verlag (1955)

83. ÖLANDER, A.
Z. Physik. Chemie 168, 274 (1934)
84. MC MILLAN, E., PAULING, L.
J. Am. Chem. Soc. 49, 666 (1927)
85. GUERTLER, W., SCHULZE, A.
Z. Physik. Chemie 104, 269 (1923)
86. HILDEBRAND, J. H., SHARMA, J. N.
J. Am. Chem. Soc. 51, 462 (1929)
87. Hdbch. d. Anal. Chemie III
Quantitative Analyse 622 (1952)
88. ZINTL, RIENÄCKER
Z. Anorg. Allgem. Chem. 153, 278 (1926)
89. BRIDGMAN, P. W.
Physics of High Pressure
G. Bell & Sons, LTD, London (1931)
90. NACHTRIEB, N. H., LAZARUS, D.
Solids under Pressure 43 ff.
Mc Graw Hill, N. Y. (1963)
91. CRANK, C.
Mathematics of Diffusion
Clarendon Press, Oxford (1956)
92. LINDNER, R. L., SPICAR, E.
Arkiv Kemi 7, 565 (1955)
93. RUOFF, A. L.
Private Mitteilung
94. DE VRIES, K. L., BAKER, G. S., GIBBS, P.
J. Appl. Phys. 34, 2258 (1963)
95. BIRCH, F.
Rev. Sci. Instr. 10, 137 (1939)
96. BUNDY, F. P.
Progress in Very High Pressure Research 256 ff.
J. Wiley & Sons, Inc., N. Y. (1961)
97. BUNDY, F. P.
J. Appl. Phys. 32, 483 (1961)

67. HUDSON, J. B.
Dissertation, N. Y. (1960)
68. ZENER, C.
J. Appl. Phys. 22, 372 (1951)
69. ZENER, C.
Acta Cryst. 2, 163 (1949)
70. MALLIARD, W. C., GARDNER, A. B.
Phys. Rev. 129, 617 (1963)
71. JOST, W.
Z. Physik. Chemie NF 21, 202 (1959)
72. LAWSON, A. W.
J. Phys. and Chem. Solids 3, 250 (1957)
73. LAWSON, A. W.
J. Chem. Phys. 32, 131 (1960)
74. GEGUZIN, YA. E., DZYUBA, A. S.
Fiz. Metal. i Metaloved. 15, 290 (1963)
Engl. Übers.: Phys. Metals Metallog.(USSR) 15,108(1963)
75. BOLTZMANN, L.
Ann. Physik Chem. NF 53, 959 (1894)
76. KIRKALDY, J. S.
Acta Met. 4, 92 (1956); 10, 1187 (1962)
77. SEYFERTH, C.
Acta Met. 10, 259 (1962); 10, 1187 (1962)
78. SEYFERTH, C.
Z. Angew. Math. Mech. 39, 440 (1959)
79. HALLA, J., STAUFER, R.
Z. Krist. Min. 67, 440 (1928); 68, 299 (1928)
80. HANSEN, M., ANDERKO, K.
Constitution of Binary Alloys
Mc Graw Hill, N. Y. (1958)
81. RAEDER, M. G., EFJESTAD, D.
Z. Physik. Chemie A 140, 124 (1929)
82. PIETSCH, E., SEUFERLING, F.
Z. Elektrochem. 37, 655 (1931)

98. KOVARICK, A. F.
Phil. Mag. 20, 849 (1910)
99. NERWICK, W. E., STEVENSON, P. C.
Nucleonics 10, 18 (1952)
100. COLLIE, C. H., SHAW, P. F. D., GALL, H. J.
Proc. Phys. Soc. (London) A 63, 282 (1950)
101. HUDSON, J. B., HOFFMANN, R. E.
Trans. AIME 221, 761 (1961)
102. EMRICK, R.
Phys. Rev. 122, 1720 (1961)
103. BUTCHER, B. M., RUOFF, A. L.
Bull. Am. Phys. Soc. II 6, 243 (1961)
104. KUBASCHEWSKI, O., CATTERALL, J. A.
Thermochemical Data of Alloys
Pergamon Press, London (1956)
105. BUTCHER, B. M., RUOFF, A. L.
J. Appl. Phys. 32, 2036 (1961)
106. DE VRIES, K. L., GIBBS, P.
J. Appl. Phys. 34, 3119 (1963)
107. DE VRIES, K. L., GIBBS, P., MILES, H.,
STATEN, H. S.
J. Appl. Phys. 35, 536 (1964)
108. DE VRIES, K. L., BAKER, G. S., GIBBS, P.
J. Appl. Phys. 34, 2254 (1963)
109. HULTSCH, R. A., BARNES, R. G.
Phys. Rev. 125, 1832 (1962)
110. HUEBENER, R. P., HOMAN, C. G.
Phys. Rev. 129, 1162 (1963)
111. GEGUZIN, YA. E.
Uspekhi Fiz. NAUK SSSR 61, 217 (1957)
112. BARNES, R. S., REEDING, J. B., COTTRELL, A. H.
Phil. Mag. 3, 97 (1958)
113. ALEXANDER, B. H., BALUFFI, R. W.
Acta Met. 5, 666 (1957)

114. BONZEL, H. P.
Dissertation, Göttingen (1965)
115. HULTSCH, R. A., ENGARDT, R. D., BARNES, R. G.
Bull. Am. Phys. Soc. II 5, 420 (1960)
116. VAN BUEREN, H. G.
Imperfections in Crystals
North-Holland Publ. Comp., Amsterdam (1961)

Lebenslauf

Am 5. März 1936 wurde ich, Kurt Max Hermann Roy, in Berlin als Sohn des Steuerinspektors Otto Roy und seiner Ehefrau Helene Gertrude, geb. Gummlich, geboren.
Dem Besuch der Volksschule in Bötzow (bei Berlin) von 1942 bis 1949 folgte die Oberschulausbildung in Velten (bei Berlin) bis zum Herbst 1951 und am Freiherr-vom-Stein-Gymnasium in Oldenburg (Holstein). Im März 1956 bestand ich dort die Reifeprüfung.
Seit dem Sommersemester 1956 studiere ich an der Georg-August-Universität Göttingen Physik. Im Februar 1959 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Februar 1962 die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab.
Seit dem Herbst 1960 bin ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jost tätig. Dort fertigte ich eine Diplomarbeit über das Thema "Untersuchung des KIRKENDALL-Effektes im System Blei-Thallium" an. Danach bearbeitete ich das Thema der vorliegenden Dissertation.

Druck: Gerd Wasmund, Köln, Dasselstraße 24, Telefon 230222